n° d'enregistrement
au C.N.R.S
A O 8522

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES

PHYSIQUES

presentée

a

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Monsieur Alain KREISLER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES

sujet de la these : *Etude par résonance paramagnétique électronique de graphites polycristallins entre 1,5 K et 300 K*

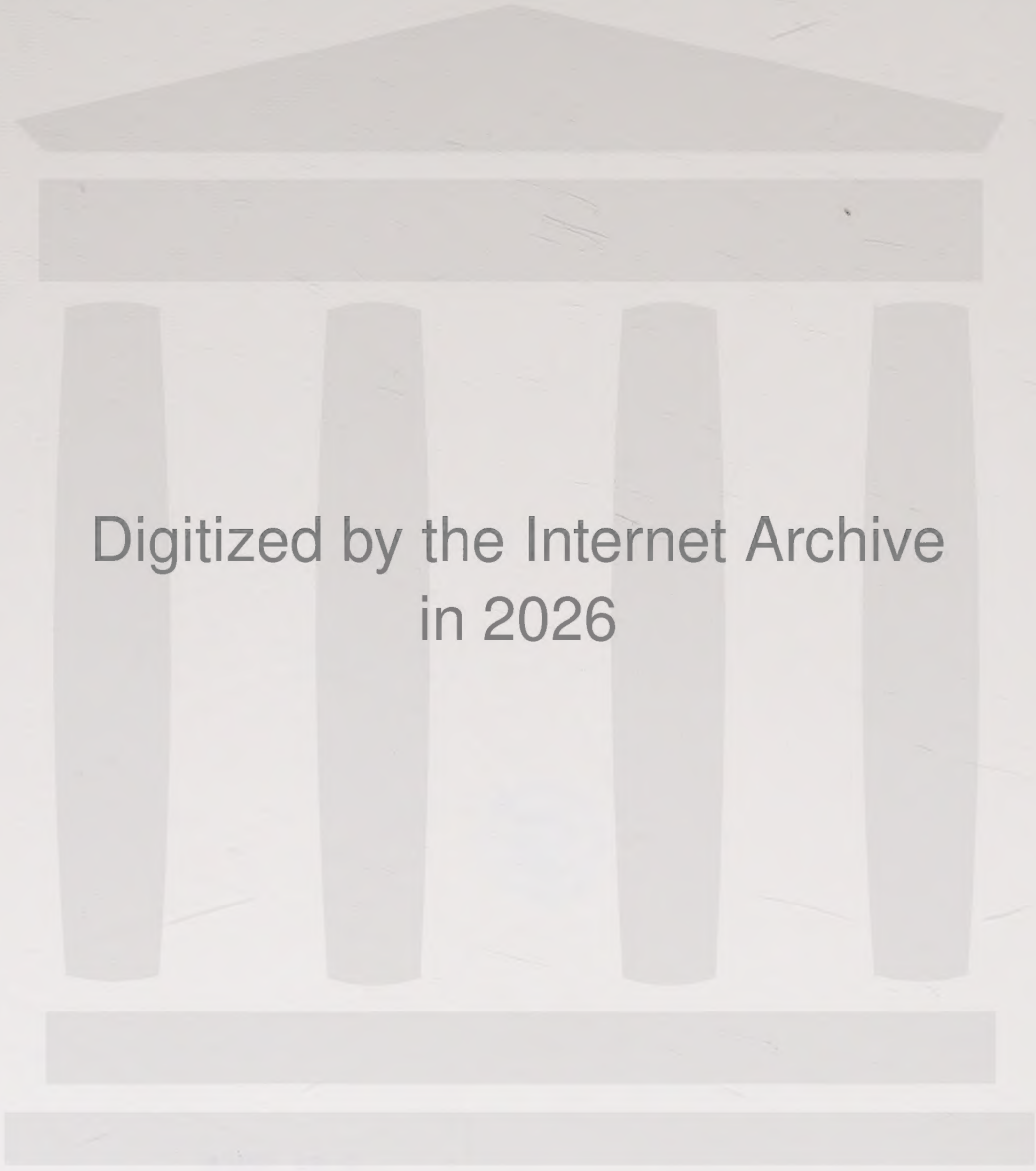
soutenue le 10 mai 1973 devant la Commission d'Examen:

MM	*A. HERPIN*	*Président*
	J. UEBERSFELD	*Examinateurs*
	P. AVERBUCH	
	A. MARCHAND	*Invités*
	P. PAPON	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542715_0001

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Résonance Magnétique de l'Université de PARIS VI sous la direction de Monsieur le Professeur J. UEBERSFELD. Qu'il me soit permis de le remercier de m'avoir accepté dans son laboratoire, de m'avoir proposé mon sujet de thèse et d'en avoir suivi le développement avec un constant intérêt, de m'avoir donné les moyens de mener à bien mes recherches.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur A. HERPIN, Président de l'Université de PARIS VI, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Ma reconnaissance va à Monsieur P. AVERBUCH, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui, en sa qualité de Parrain de Recherches, a bien voulu suivre mon travail et me faire bénéficier de ses précieux conseils.

Monsieur A. MARCHAND, Professeur à l'Université de BORDEAUX I, et Monsieur P. PAPON, Professeur à l'E.S.P.C.I., ont bien voulu examiner cette thèse. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de ma plus vive gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur G. ALQUIE, Maitre-Assistant à l'Université de PARIS VI, qui a constamment collaboré aux recherches présentées dans ce mémoire. Sa participation, tant sur le plan théorique qu'expérimental, a été des plus fructueuses. Je remercie également Monsieur C. GASTAUD, Assistant à l'Université de PARIS VI, qui a contribué à la réalisation de l'appareillage électronique.

Mes plus sincères remerciements vont à tout le personnel technique du laboratoire. En particulier, je ne saurais oublier l'aide que m'ont apportée Monsieur HENOT, ainsi que Monsieur BOURDON, qui ont réalisé la délicate partie mécanique de l'appareillage. Je suis reconnaissant à Madame AMARA, ainsi qu'à Madame POUTIER, d'avoir assuré la frappe du manuscrit dans des délais extrêmement brefs, et à Madame METAYER d'en avoir effectué le tirage.

INTRODUCTION

Depuis la première observation qui fût faite en 1952 par GRISWOLD, KIP et KITTEL dans le sodium, la résonance de spin des porteurs de charges mobiles a connu d'importants développements. C'est ainsi que les techniques de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) furent appliquées à l'étude de la structure électronique de nombreux métaux et alliages, de semi-conducteurs et de semi-métaux.

En ce qui concerne le graphite, que l'on peut ranger dans la catégorie des semi-métaux, l'étude de la R.P.E. par CASTLE en 1953 a été le point de départ de recherches portant sur des monocristaux naturels et des graphites artificiels qui se distinguent essentiellement des précédents par leur structure polycristalline : la R.P.E. permet alors de fournir des renseignements sur l'évolution des propriétés électroniques parallèlement au processus de graphitation (traitement thermique) qui, à partir d'un matériau de base (coke, noir de carbone, pyrocarbone déposé à basse température, etc...), conduit aux graphites d'usage industriel.

Ce processus peut être schématisé de la manière suivante :

Du point de vue de la structure cristalline, l'organisation bipériodique hexagonale des atomes de carbone (structure turbostratique) évolue vers l'organisation tripériodique qui est celle du monocristal de graphite. Du point de vue de la théorie des bandes, les bandes de valence et de conduction des électrons π sont séparées au départ par une bande interdite dont la largeur diminue progressivement ; elles se joignent ensuite et finissent par se recouvrir. Un tel point de vue sous-entend l'existence dans le matériau de régions homogènes, assimilables à des monocristaux et renfermant un nombre suffisant d'atomes. Ces régions sont les cristallites, assemblages de plans graphitiques dont les dimensions croissent avec le degré d'avancement de la graphitation. La validité de la théorie des bandes est donc discutable en ce qui concerne les premiers stades du processus, c'est à dire lorsque le matériau possède encore un caractère amorphe prononcé. La présence d'un certain désordre dans le réseau se traduit par l'apparition d'états d'énergie localisés dans la bande interdite (MOTT, GUBANOV).

Les nombreuses études par R.P.E. qui ont été faites sur les noirs de carbone ont permis de mettre en évidence une contribution de type Curie au paramagnétisme. Cette contribution a été attribuée aux centres localisés (CASTLE

et WOBSCHALL ; MROZOWSKI ; KESTER et SERVOZ-GAVIN ; MARCHAND et AMIELL; DELHAES et CARMONA) ; elle diminue pour des degrés de graphitation croissants qui sont repérés par la plus haute température de traitement H.T.T., généralement comprise entre 1500°C et 3000°C.

Un autre aspect des propriétés physiques des graphites résulte de la très grande anisotropie des cristallites. Quel que soit en effet le stade de la graphitation où l'on se place, les énergies d'interaction entre les atomes de carbone d'un même plan sont beaucoup plus élevées (d'au moins un ordre de grandeur) que les énergies d'interaction entre atomes appartenant à des plans voisins. Suivant la structure macroscopique du matériau de départ, cette anisotropie se manifestera d'une manière plus ou moins directe. Dans un graphite à base de coke ou de noir de carbone, dont la structure macroscopique est isotrope (les cristallites sont orientées complètement au hasard), les grandeurs physiques que l'on détermine expérimentalement sont également isotropes et représentent des moyennes des grandeurs (anisotropes) que l'on mesurait au niveau de la cristallite individuelle. Dans un pyrocarbone par contre, et en raison de son mode de préparation, la structure macroscopique est anisotrope et le plan de dépôt constitue une direction préférentielle d'orientation des cristallites : les grandeurs expérimentales seront anisotropes et reflèteront d'une manière plus directe les propriétés de la cristallite individuelle.

Le travail présenté dans ce mémoire traite principalement de la R.P.E. dans des pyrocarbones. Le matériau de base est un dépôt massif obtenu par pyrolyse de méthane à 2100°C ; un traitement thermique ultérieur permet d'accroître son degré de graphitation. Les études antérieures ont été effectuées à des températures comprises entre 77 K et 700 K environ (WAGONER; CERUTTI, FOURRIER, PACAULT, THEOBALD et UEBERSFELD). L'ordre de grandeur de ces températures est celui de la température de Fermi, qui est voisine de 300 K. Il nous a semblé intéressant de prolonger le domaine des expériences vers la zone de dégénérescence, c'est à dire aux basses températures. En explorant le domaine des basses températures, donc en réduisant les effets des vibrations du réseau, nous nous sommes également placés dans des conditions favorables à la détermination des mécanismes de relaxation responsables de la largeur de raie. Par ailleurs, l'existence éventuelle d'un paramagnétisme de Curie dû à des centres localisés avait de plus grandes chances d'être mise en évidence aux basses températures.

Il nous a paru important d'insister sur l'origine des formes des raies de R.P.E. expérimentales. Nous avons effectué dans ce but un calcul théorique de la forme des spectres qui résulteraient d'une simple superposition des réponses des cristallites d'un échantillon de pyrocarbone. Contrastant avec les spectres observés, les formes obtenues par ce calcul sont complexes; il était donc essentiel d'expliquer cette divergeance afin de pouvoir relier les paramètres caractérisant la forme des raies expérimentales à des grandeurs physiques liées soit à la cristallite individuelle, soit à la structure des échantillons.

Le plan de notre exposé sera donc le suivant :

Dans un premier chapitre, nous décrirons l'appareillage expérimental qui comprend essentiellement un spectromètre de R.P.E. et un dispositif cryogénique.

Après avoir signalé quelques propriétés structurales des pyrocarbones, nous aborderons dans un deuxième chapitre une étude théorique ayant pour but de préciser la forme des spectres de R.P.E. dans des échantillons polycristallins anisotropes et conducteurs.

Nous exposerons ensuite (chapitre III) les résultats expérimentaux en commençant par comparer les spectres enregistrés aux formes calculées dans le chapitre II. Cette comparaison nous amènera à préciser la signification du facteur de décomposition spectrale et de la largeur de raie que l'on détermine expérimentalement et à les rattacher à des grandeurs caractéristiques de la cristallite individuelle. L'évolution de ces grandeurs avec la température de traitement nous conduira à étudier des matériaux ayant une structure quasi-monocristalline : pyrographites comprimés à haute température et graphite naturel.

Le quatrième chapitre sera consacré à la discussion et à l'interprétation de ces résultats.

T.W.GRISWOLD, A.F. KIP, C.KITTEL Phys. Rev. 88 , 951 (1952)

J.G.CASTLE Phys. Rev. 94, 1063 (1953)

J.G.CASTLE, D.C.WOBSCHALL Proceedings 3rd Carbon Conference, Buffalo (1959)

S.MROZOWSKI Carbon 3 , 305 (1965)

A.I. GUBANOV Quantum electron theory of amorphous conductors, Consultants Bureau, New York (1965)

N.F. MOTT Advances in physics 16 , 49 (1967)

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1.1. GENERALITES

1.1.1. Principe de détection du phénomène de R.P.E. (1-1, 1-2)

Lorsqu'un échantillon paramagnétique est placé dans une cavité résonnante et soumis à un champ magnétique alternatif $H_1 \cos \omega_o t$ en présence d'un champ magnétique statique H_o, l'interaction qui se produit entre les spins désappariés et le champ alternatif au voisinage de la résonance paramagnétique se manifeste par une variation de la fréquence propre (dispersion) et du coefficient de qualité Q (absorption). En particulier, la puissance moyenne absorbée par unité de volume est à la résonance :

$$P_a = \frac{1}{2} \omega_o H_1^2 \chi'' \qquad (1\text{-}1)$$

avec

$$2 \Pi f_o = \omega_o = \gamma H_o \qquad (1\text{-}2)$$

où χ'' est la partie réelle de la susceptibilité à la fréquence f_o et γ le rapport gyromagnétique.
Si la cavité est maintenue accordée à la fréquence f_o, la variation du coefficient de surtension correspondant à l'absorption de puissance est

$$\Delta Q = \chi'' \eta_r Q_o^2 \qquad (1\text{-}3)$$

où η_r est le coefficient de remplissage (rapport entre la puissance emmagasinée dans le volume de la cavité et la puissance dissipée dans l'échantillon) ; Q_o est le coefficient de surtension à vide de la cavité en l'absence de résonance paramagnétique.

Pratiquement, on observe ΔQ en détectant la variation de la puissance réfléchie par la cavité pour une puissance incidente donnée. La valeur du coefficient de couplage α_c pour laquelle cette variation est maximale dépend du mode de détection utilisé. En particulier, lorsqu'on utilise un détecteur linéaire, la sensibilité est maximale pour $\alpha_c = 1$ (cavité adaptée) :

$$\frac{\Delta E_r}{E_i} = \pm \chi'' \eta_r Q_o / 2 \quad ,$$

E_i est le champ électrique incident et E_r le champ réfléchi détecté. Pour des raisons d'ordre pratique, il faudra découpler suffisamment la cavité pour éviter toute distorsion du signal réfléchi lors du passage à la résonance. Pour séparer l'onde réfléchie, qui contient l'information sur le phénomène de R.P.E. (elle est proportionnnelle à $\chi'' H_1$) de l'onde incidente, on fait appel à un pont hyperfréquence (T magique ou circulateur) : l'onde réfléchie issue de ce pont est envoyée dans un récepteur, homodyne (bucking system) ou superhétérodyne.

Pour des raisons technologiques, la fréquence de travail (le plus souvent fournie par un klystron) est maintenue fixe et le spectre de R.P.E. est exploré en faisant varier le champ magnétique statique auquel on superpose une modulation à basse fréquence F_o de faible amplitude. L'onde réfléchie se trouve donc modulée à la fréquence F_o. Cette modulation, dont l'amplitude est proportionnelle à $d\chi''/dH_o$ est extraite au moyen d'un détecteur synchrone dont la bande passante peut être très faible (typiquement 1 Hz) afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

1.1.2. Vue d'ensemble du spectromètre de R.P.E.

L'ensemble instrumental que nous avons réalisé est destiné à l'étude de la R.P.E. dans des substances électriquement conductrices entre la température de l'hélium liquide pompé et la température ambiante.

Le spectromètre proprement dit utilise un récepteur superhétérodyne classique à deux klystrons fonctionnant à 11 GHz environ et voisin de ceux décrits par M. DECAILLOT (1-3) et J. LENOIR (1-4). Il autorise l'emploi de très basses fréquences de balayage F_o puisque les cristaux hyperfréquences qui travaillent à faible niveau sont ceux du mélangeur : la valeur élevée de la fréquence intermédiaire (60 MHz) permet d'éliminer la contribution du bruit en 1/f, importante dans un récepteur homodyne tant que F_o ne dépasse pas la dizaine de kHz. Aux très basses températures, l'utilisation de fréquences F_o de quelques dizaines de Hz s'est en effet avérée nécessaire pour éviter d'échauffer l'échantillon en raison des pertes par courants de Foucault dans les parois de la cavité de mesure.

Le battement entre l'onde réfléchie par la cavité, qui est issue du klystron source, et l'onde en provenance du klystron oscillateur local est envoyé dans une chaine d'amplification sélective à grand gain avant d'être détecté. Le signal à la fréquence F_o obtenu est à son tour détecté dans un amplificateur de type "lock-in" et enregistré graphiquement.

Pour des raisons de stabilité l'oscillateur local est asservi sur la fréque

$f_o + f_I$, la fréquence f_I = 60 MHz étant fixée par un oscillateur à quartz. La fréquence f_o est fournie par le klystron source qui est lui-même asservi en fréquence sur la cavité de mesure :nous sommes ainsi assurés que l'onde réfléchie par la cavité ne contiendra que l'absorption pure χ'' (relation 1-3) dans le cas d'un échantillon isolant, et la partie réelle de l'impédance de surface dans un échantillon conducteur.

La cavité de mesure est rectangulaire et l'échantillon à étudier, qui se présente sous forme de plaquettes, est collé sur l'une de ses parois. Un bon contact thermique est ainsi réalisé avec le liquide cryogénique dans lequel cette cavité est plongée. Par ailleurs un régulateur de température permet de travailler entre 4,2 K et 100 K lorsque la cavité se trouve dans la vapeur d'hélium froide.

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous décrirons brièvement les différentes parties de cet appareillage.

1.2. - CELLULE DE MESURE.

1.2.1. Configuration

La géométrie adoptée est celle de la figure 1-1. Le mode excité est le mode TE 102 et l'échantillon est placé sur une face bd à un endroit où le champ magnétique H_1 est maximum. Cette disposition nous était imposée pour rendre compatibles les sujétions suivantes :

- obligation d'avoir H_1 vertical : le champ statique H_o, qui doit être perpendiculaire à H_1, est horizontal et doit pouvoir se déplacer dans un plan pour des études d'anisotropie (électro-aimant à base tournante) ;
- cavité à faces planes afin de pouvoir coller l'échantillon sur l'une d'elles et assurer ainsi un bon contact thermique ;
- impossibilité d'avoir les faces bd horizontales pour des questions d'encombrement (diamètre limité de la queue du cryostat).

Les longueurs a, b et d choisies sont les suivantes :

d = 45 mm, a = 17,4 mm , b = 13 mm .

b et d sont reliés à la longueur d'onde dans le vide :

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{4\,a^2} + \frac{1}{d^2} \qquad (1\text{-}4)$$

pour f_o = 10900 MHz, on a λ= 27,5 mm.

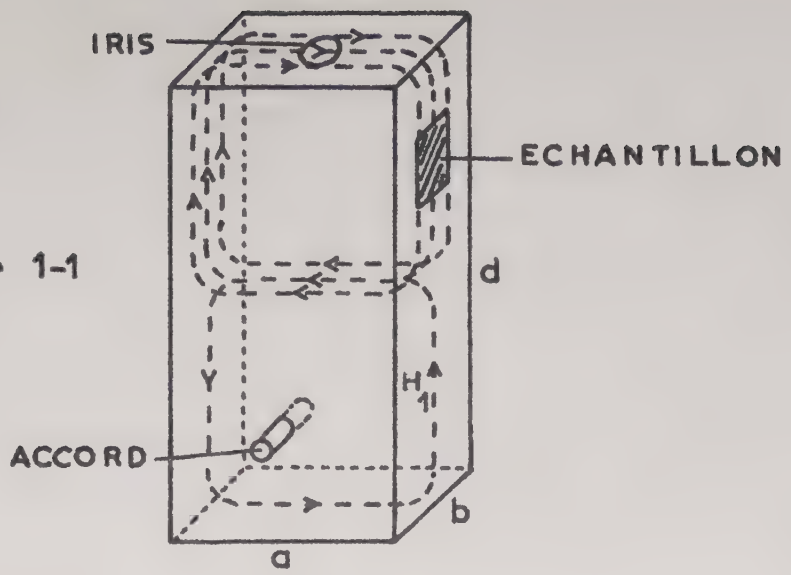


Figure 1-1

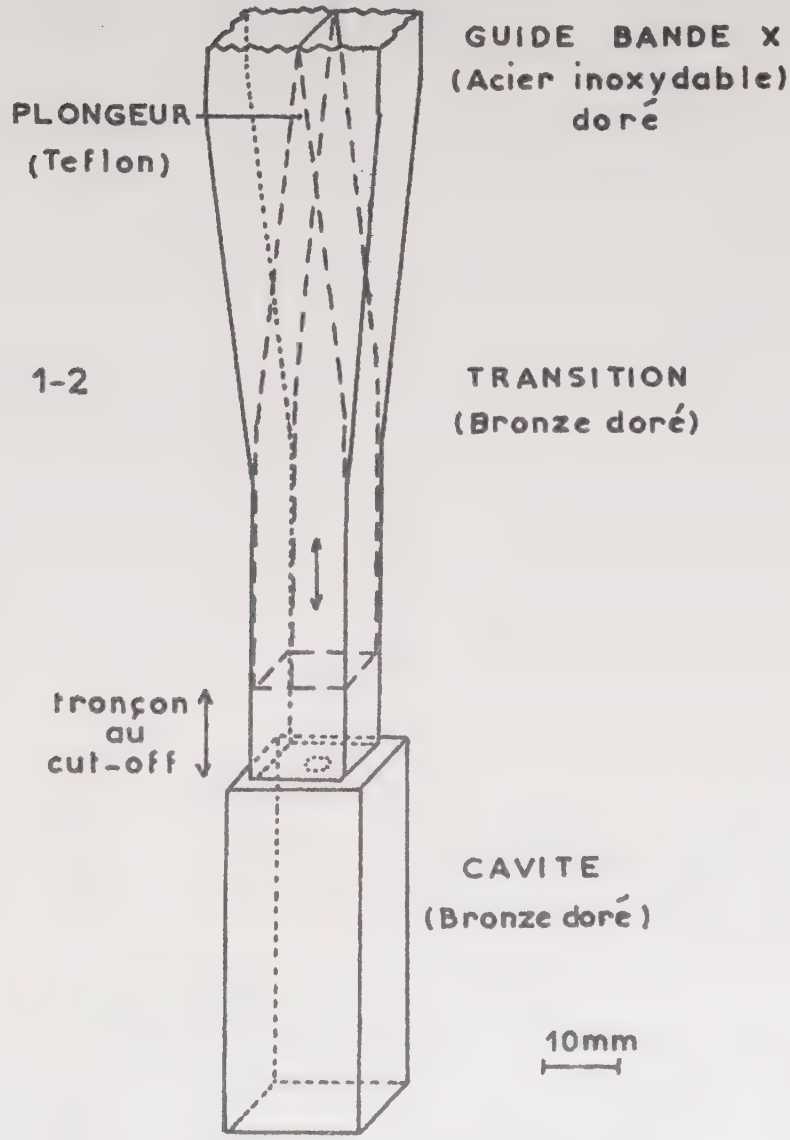


Figure 1-2

Les fréquences de coupure des divers modes susceptibles d'exister sont :

TE 10	$\lambda_c = 2a$	$f_c = 8600$ MHz
TE 01	$\lambda_c = 2b$	$f_c = 11500$ MHz
TE 11	$\lambda_c = 2a\left(1+(a/b)^2\right)^{1/2}$	$f_c = 14400$ MHz.

Le seul mode excité sera effectivement un mode TE 10 avec une fréquence de coupure nettement inférieure à f_o. Le coefficient de surtension à vide correspondant à ce mode est (1-5) :

$$Q_o = \frac{abd \quad (1 + 4\ a^2/d^2)}{\delta\left(d\ (a+2b) + 4\ a^3\ (d+2b)/d^2\right)} \qquad (1\text{-}5)$$

où δ est l'épaisseur de peau à la fréquence f_o. Pour le cuivre à 10,9 GHz on a $\delta = 0{,}7$ µm à la température ambiante, d'où $Q_o \simeq 8600$.

1.2.2. - Réalisation

1.2.2.1. Caractéristiques imposées

Plusieurs considérations nous ont amené au choix des matériaux et à leur mode d'assemblage.

- Les signaux parasites sont de deux types. Les parasites d'origine mécanique se présentent sous la forme de vibrations diverses : vibrations cohérentes induites par le champ de balayage à basse fréquence si la tête de mesure est magnétique, vibrations incohérentes provoquées par l'ébullition du liquide cryogénique et les mouvements divers du local (quelques Hz à quelques dizaines de Hz). La nature même du spectromètre impose que le coefficient de couplage soit très voisin de 1, ce qui rend la valeur moyenne de l'onde réfléchie très sensible à ces diverses vibrations. D'autre part, une raie de résonance parasite due à la présence d'impuretés paramagnétiques sur les parois de la cavité peut apparaitre aux basses températures (loi de Curie).

- Le coefficient de couplage doit pouvoir être ajusté de manière simple et rapide à sa valeur optimale, qui dépend du type d'échantillon utilisé et le dispositif adaptateur d'impédances qui réalise ce règlage doit être aussi proche que possible de l'iris de couplage afin déviter tout effet de "cavité parasite".

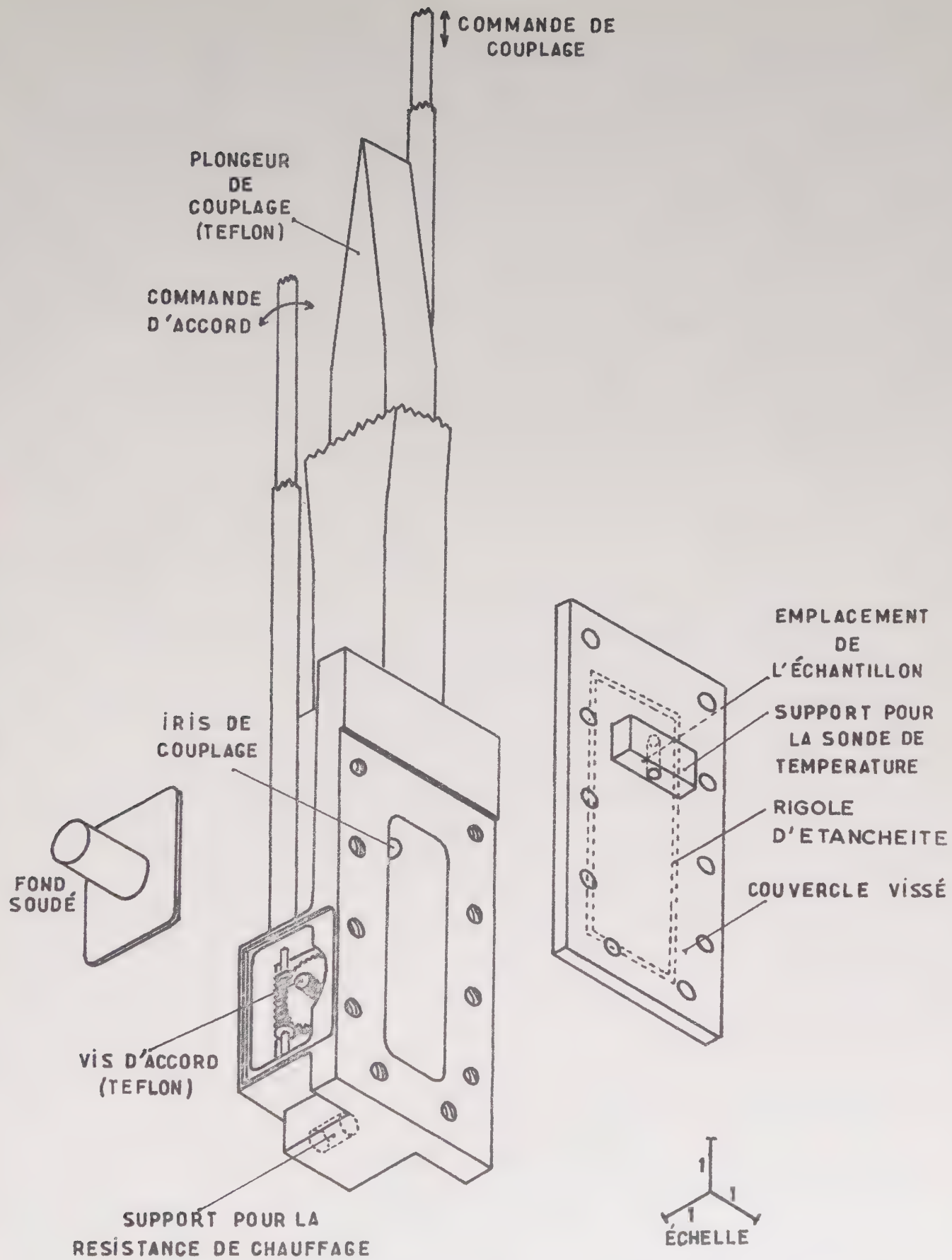
- La fréquence d'accord de la cavité doit être règlable afin de compenser l'effet des dilatations. Entre 4,2 K et la température ambiante, la fréquence propre diminue de 45 MHz environ. Ce règlage devra être réalisé de façon à ne pas nuire au facteur de surtension.

- Les pièces métalliques constituant la tête de mesure doivent mettre en jeu le moins de matière possible afin d'éviter une consommation excessive d'hélium lors de la mise en froid d'une part et de limiter les pertes par courants de Foucault à la fréquence de balayage d'autre part. Pour la même raison, le métal constituant la cavité doit avoir une résistivité aussi élevée que possible tout en possédant de bonnes propriétés mécaniques.

1.2.2.2. description

Ces considérations nous ont conduit à travailler aux basses températures sans admettre l'hélium liquide dans la cavité. La constante diélectrique de l'hélium liquide est $\varepsilon_r = 1,05$, le décalage en fréquence correspondant est $10900\ (\varepsilon_r^{1/2} - 1) \simeq 250$ MHz et le dispositif d'accord nécessaire pour le compenser aurait entrainé des pertes excessives. D'autre part les perturbations qu'apporte l'ébullition de l'hélium à l'intérieur même de la cavité sont ainsi éliminées.

La cavité est réalisée en bronze au phosphore UE 4P (Carobronze) (figure 1-3). Outre sa robustesse, ce métal amagnétique a l'avantage de posséder une résistivité relativement élevée ($7,8.10^{-6}$ Ω. cm à 300 K) et variant peu avec la température. C'est ainsi que l'amplitude du champ de balayage est divisée par un facteur 2 à 15 Hz entre 300 K et 4,2 K, alors que pour le cuivre OFHC ce facteur est voisin de 100. Pour pallier l'effet néfaste de la résistivité élevée sur le coefficient de qualité ($Q_o \simeq 2500$ à 300 K), un dépôt d'or de grande pureté a été effectué par déplacement chimique ; son épaisseur est de 3 µm. La raie parasite observée à 4,2 K, très large et peu intense, est la plus faible que nous ayons observée en essayant divers dépôts. L'accord en fréquence est obtenu au moyen d'une vis en téflon dont l'enfoncement est réglable grâce à un jeu de pignons commandé de l'extérieur du cryostat. Le coefficient de couplage est réglé par un dispositif décrit par J. P. GORDON (1-6) et qui consiste à faire varier l'enfoncement d'une pièce en téflon dans une portion de guide d'ondes au cut-off dans le vide ; l'adaptation au guide standard est réalisée au moyen d'un tronçon en pyramide (figure 1-2). La commande de l'enfoncement est également accessible de l'extérieur du cryostat. Un logement a été prévu dans le corps de la cavité pour placer une résistance de chauffage (régulation de la température).



CAVITE DE MESURE

Figure 1-3

L'une des faces bd (figure 1-1) est démontable ; elle constitue le porte-échantillon. L'étanchéité à l'hélium a été obtenue en creusant dans la face interne de de couvercle une rigole remplie de graisse au silicone (Siss, graisse Si pour vide) qui constitue un joint entre les surfaces en regard. L'efficacité de ce procédé est liée à la planéité des surfaces qui doivent être usinées avec grand soin. L'échantillon est simplement appliqué sur le couvercle ; il est maintenu par adhérence grâce à une graisse au silicone non paramagnétique (Dow Corning 510 fluid). Le couvercle porte en outre à l'extérieur une sonde destinée à la mesure et à la régulation de la température.

Toutes les liaisons entre la cavité et le couvercle du cryostat sont en acier inoxydable, métal ayant une faible conductivité thermique : guide d'ondes (doré) et tubes contenant les tiges de commande de l'accord et du couplage. Afin de limiter au maximum la consommation en hélium, des écrans réflecteurs ont été disposés de place en place le long du guide.

Les performances de cette cellule de mesure sont les suivantes :

- coefficient de qualité en charge :

sans échantillon Q_L = 3200 à T = 300 K, Q_L = 5400 à T = 4,2 K

avec échantillon (plaquette de pyrographite P.G.C.C.L. 6x8x0,2 mm^2)

Q_L = 1250 à T = 300 K, Q_L = 1500 à T = 4,2 K.

- plage de réglage de la vis d'accord :

ΔF = 200 MHz.

1.3. - CIRCUITS DU SPECTROMETRE (figure 1-4 et suivantes)

1.3.1. Partie hyperfréquence

Le klystron source est un klystron réflex à bas bruit type TV 2211 A (Thomson Varian) oscillant à 10,9 GHz sur le mode 3 3/4 ; il délivre une puissance nominale de 750 mW. L'utilisation comme pont hyperfréquence d'un circulateur à trois portes (L.T.T. R2908 D) permet d'obtenir une puissance maximale de 550 mW sur la cellule de mesure. La puissance minimale délivrée par l'atténuateur calibré (Philips PP 4150) est voisine de 5 µW.

Le klystron oscillateur local est du même type, il oscille sur le mode 5 3/4 et fournit une puissance de 19 mW à 10,96 GHz.

Le signal à la fréquence intermédiaire (60 MHz) est obtenu en faisant battre le signal réfléchi par la cavité, et issu de la porte 3 du circulateur, avec l'onde émise par l'oscillateur local. Nous avons fait appel à un mélangeur équilibré (Philips PP 4050) afin d'éliminer au maximum le bruit d'amplitude de l'oscillateur local. Les diodes mélangeuses à bas bruit sont du type 1N23 E.

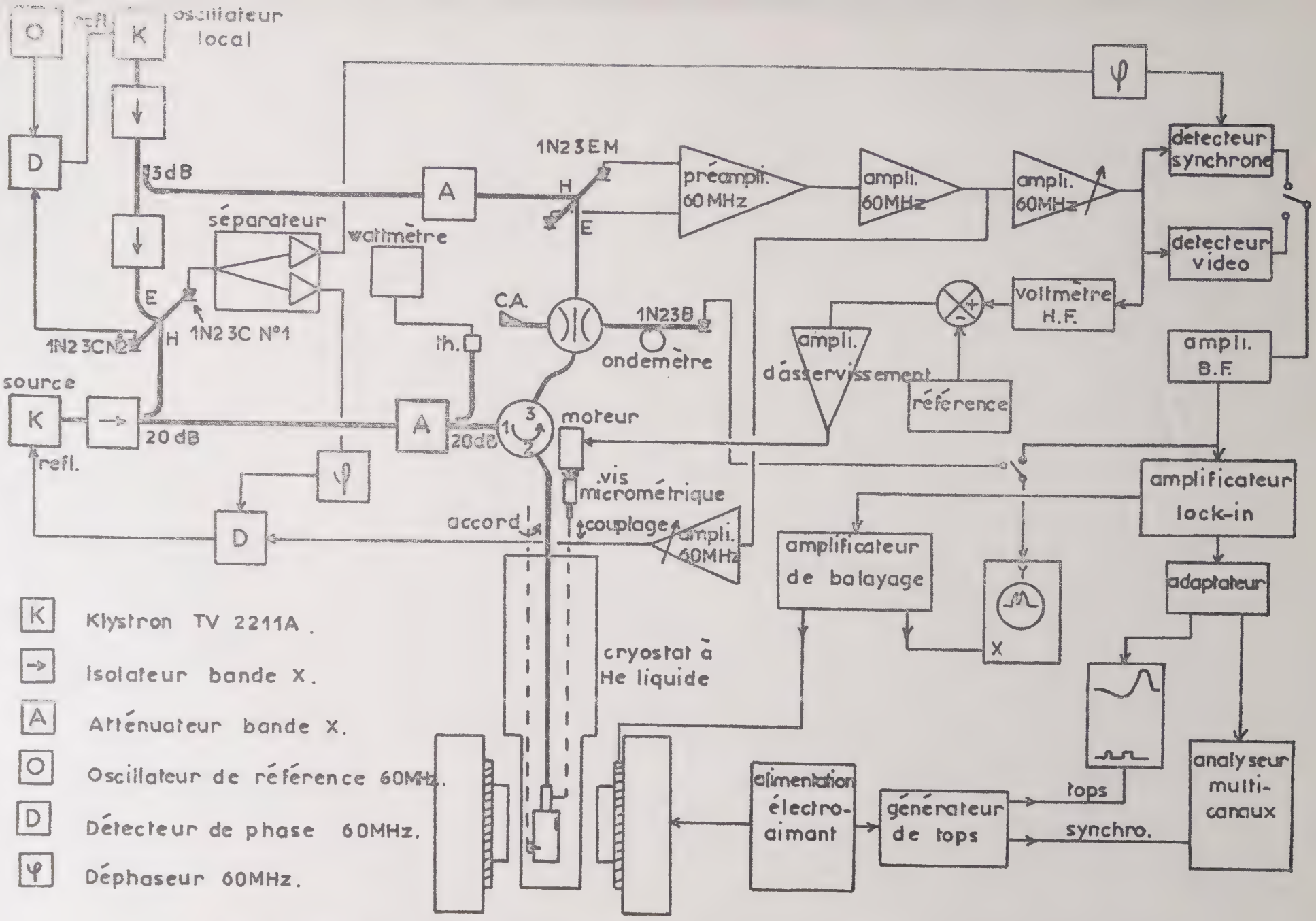


Figure 1-4

SCHEMA D'ENSEMBLE DU SPECTROMETRE

Un mélangeur double (cristaux 1N23 C N° 1 et N° 2) permet d'obtenir les signaux de référence à la fréquence intermédiaire pour les asservissements des klystrons et la détection synchrone du signal de R.P.E..

D'importantes précautions ont été prises pour éviter tout rayonnement à la fréquence f_o sur le mélangeur : blindage du klystron source, utilisation systématique de brides à piège avec joints métalliques, introduction d'un isolateur à ferrite entre l'oscillateur local et le mélangeur double. Le mélangeur équilibré travaille en effet avec un très bas niveau de puissance réfléchie (de l'odre du µW) et tout rayonnement extérieur risque d'"aveugler" le récepteur.

1.3.2. Voie signal

1.3.2.1. - Circuits moyenne fréquence.

Le signal à 60 MHz issu du mélangeur équilibré attaque un préamplificateur à bas bruit (F = 1,8 dB) constitué par un étage cascode. Son gain est voisin de 20 dB. Il est suivi d'un amplificateur à quatre étages de bande passante 1,5 MHz(F = 4,5 dB) dont le gain est réglable entre 20 et 80 dB. Ce gain est ajusté de façon à obtenir un niveau de sortie de l'ordre du volt. Le facteur de bruit de l'ensemble mélangeur + préamplificateur + amplificateur est de 10,5 dB (mesureur de bruit Magnetic AB type 121), valeur comparable à celles des réalisations commerciales.

Ladétection synchrone à 60 MHz est effectuéedans un mélangeur en anneau (Relcom M6F). La référence est issue du cristal 1N23 C N° 1 par l'intermédiaire d'un étage séparateur et d'un déphaseur électrostatique. Un détecteur vidéo de type classique peut également être utilisé.

1.3.2.2. Circuits basse fréquence.

Avant de subir la détection synchrone à la fréquence de balayage F_o, le signal issu du détecteur traverse un circuit amplificateur-adaptateur dont le gain en tension est réglable entre 50 et 300, un filtre passe-bas à 1 kHz lui est associé;

Les bobines de balayage sont montées sur les pièces polaires de l'électro-aimant (Varian 6 pouces V 3700-1 avec alimentation Mark II) ; elles sont attaquées par un amplificateur étalonné permettant d'obtenir une excursion maximale de 40 G c.c. à 20 Hz pour l'observation du signal de résonance à l'oscilloscope. Il est pilotable par le signal de référence de l'amplificateur lock-in (P.A.R. JB 6) lorsqu'on désire enregistrer graphiquement ce signal (ou plus exactement sa dérivée).

Lorsque l'échantillon à étudier possède une forte magnétorésist... (Cf § 3.4.3.1.), la variation de résistivité résultant du balayage lent du cha... magnétique lorsqu'on travaille en mode lock-in modifie le coefficient de

couplage de la cavité ; il peut même arriver que la cavité passe de l'état surcouplé à l'état souscouplé. Bien qu'il n'en soit pas toujours ainsi, l'amplitude du signal moyenne fréquence franchit parfois la zone de linéarité de la chaine d'amplification. Nous avons remédié à cette gêne en asservissant la commande de couplage de la cavité de façon à maintenir constant sur le détecteur le niveau du signal à 60 MHz. L'accouplement entre le servo-moteur et la commande de couplage est obtenu à l'aide d'une vis micrométrique. La constante de temps de ce servomécanisme doit être nettement supérieure à la période $1/F_o$ du balayage en champ afin de ne pas atténuer (et déformer) le signal enregistré ; elle est de l'ordre de la seconde.

Des circuits annexes (générateur de tops) commandés par la dent de scie du balayage lent de l'électro-aimant permettent de repérer la valeur du champ magnétique sur l'enregistrement de la raie de résonance pour les mesures de facteur g. Ils fournissent également le signal de sychronisation d'un analyseur multicanaux (S.A.I.P. ART 1000) destiné non seulement à améliorer le rapport signal sur bruit mais aussi à retrancher le signal parasite du spectre brut observé lorsque les signaux à étudier sont faibles et comparables en amplitude à la raie des parois de la cavité.

1.3.3. Asservissements des klystrons

1.3.3.1. Asservissement du klystron oscillateur local sur le klystron source.

Mise au point par M. TINKHAM et M.W.P. STRANDBERG (1-7), cette technique d'asservissement consiste à comparer dans un détecteur de phase le battement entre le klystron source et le klystron oscillateur local d'une part et un oscillateur de référence d'autre part. Le signal issu de ce détecteur est envoyé sur le réflecteur du klystron oscillateur local. En régime asservi, la différence de phase est constante et la fréquence du battement est égale à la fréquence f_I de l'oscillateur de référence.

Le battement entre les deux klystrons provient du cristal 1N23 C N° 2. L'oscillateur à 60 MHz est un oscillateur à quartz (partiel 3) fonctionnant à haut niveau (1 mW environ) de façon à réduire son bruit. L'amplificateur du signal d'erreur comporte un circuit à avance de phase (1-3) destiné à accroître la plage de régulation qui est de ± 4 volts.

1.3.3.2. Asservissement du klystron source sur la cavité de mesure.

Cet asservissement est destiné à éliminer les effets de dérive de la cavité de mesure et de permettre l'enregistrement de raies d'absorption pure. Ceci est particulièrement important lorsqu'on étudie des matériaux conducteurs pour lesquels la forme asymétrique de la raie d'absorption doit pouvoir être

analysée avec sécurité.

Dans un tel asservissement (1-3), on compare la phase de l'onde incidente en provenance du klystron source à la phase de l'onde réfléchie en provenance de la cavité. En régime asservi, la différence de phase est pratiquement nulle (statisme du servomécanisme). En réalité,cette comparaison est effectuée au niveau de la moyenne fréquence : un détecteur de phase reçoit d'une part le battement entre les deux klystrons (cristal 1N23 C N° 1) et d'autre part le signal en provenance du mélangeur. La tension de sortie est envoyée sur le réflecteur du klystron source.

La réalisation du détecteur de phase demande à être particulièrement soignée. Pour obtenir une plage de régulation symétrique, le découplage entre les entrées doit être aussi élevé que possible et les mélangeurs disponibles dans le commerce possèdent des performances insuffisantes. L'amplificateur délivrant la tension à 60 MHz proportionnelle à l'onde réfléchie possède deux étages en commun avec la voie du signal, un troisième étage indépendant permet de règler le gain en boucle ouverte en fonction de la puissance incidente sur la cavité.

1.4. MATERIEL CRYOGENIQUE

Le dispositif cryogénique que nous avons utilisé est classique. Il comprend un cryostat à hélium liquide, un groupe de pompage et un régulateur de température.

Le cryostat, construit en acier inoxydable (Oxford Instruments MD 4), possède une réserve d'hélium de trois litres qui assure une autonomie de fonctionnement d'une dizaine d'heures à 4,2 K. Une pompe à palettes à deux étages lui est associée (Alcatel 2025). Son débit de 25 m^3/h permet d'abaisser la température de la cavité à 1,4 K environ. L'autonomie de fonctionnement est alors de trois heures à cette température.

Le principe du régulateur de température (Thor Instruments 3010) consiste à comparer la tension aux bornes d'une résistance au germanium calibrée (Sci. Inst. N 1 G) alimentée à courant constant à une tension de référence. Cette résistance, placée à proximité de l'échantillon, sert également de thermomètre. La tension d'erreur commande une résistance de chauffage noyée dans le corps de la cavité (manganin).

Pour les températures comprises entre 1,4 et 4,2 K, la cavité est immergée dans le bain d'hélium pompé. Le débit du pompage est ajusté de façon à limiter la consommation en fluide.

Pour les températures supérieures à 4,2 K, la cavité se trouve dans la vapeur d'hélium froide au dessus du bain de liquide. La température maximale qu'on peut obtenir par ce procédé est de 100 K.

La stabilité obtenue est inférieure à 0,01 K pour T = 1,5 K; elle est de l'ordre de 0,5 K pour T = 100 K.

1.5. - SENSIBILITE

La sensibilité du spectromètre a été mesurée en utilisant comme substance paramagnétique le radical libre D.P.P.H..

Une goutte de solution $N/10^5$ dans le benzène contenant 1,2 $\pm$ 0,2. 10^{14} centres paramagnétiques a été évaporée sur le couvercle porte-échantillon de la cavité. La raie d'absorption dont la largeur est de deux gauss a été enregistrée dans les conditions expérimentales suivantes :

puissance incidente sur la cavité	$P_i = 10^{-3}$ W
bande passante de la détection	$\Delta\nu$ = 1 Hz
largeur du balayage	H_o = 1 G c.c.
fréquence du balayage	F_o = 60 Hz
température de mesure	T = 296 K.

Le rapport signal sur bruit obtenu est voisin de 20, d'où le nombre minimum de centres détectable :

$$N_{min} \simeq 3.10^{12}\ \Delta H \text{ centres.}$$

La valeur théorique de N_{min} est donnée par l'expression (1-3) :

$$N_{min\ th.} = \frac{6\ k\ T\ V_e/\eta_r}{Q_o\ g^2\ \beta^2\ S(S+1)} \cdot \frac{F_R\ k\ T_R\ \Delta\nu}{P_i} \cdot \frac{\Delta H}{H} \qquad (1\text{-}6)$$

V_e : volume de l'échantillon ; η_r : coefficient de remplissage ;

Q_o : coefficient de qualité à vide de la cavité ; F_R : facteur de bruit du récepteur ; T_R température du récepteur ; k : constante de Boltzmann ;

β : magnéton de Bohr ; S : spin ; H : champ résonnant.

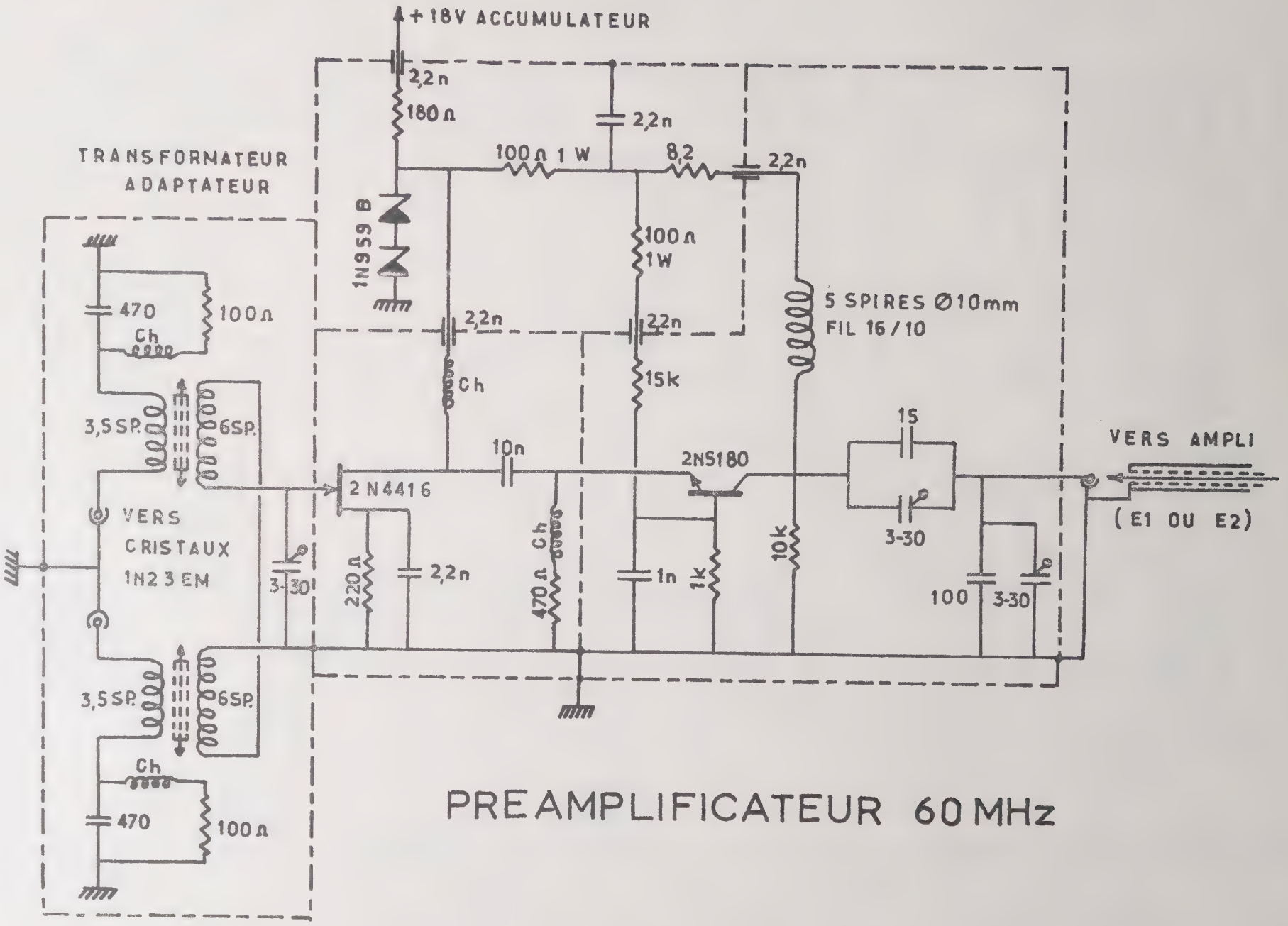
Sachant que $\eta_r \simeq 1{,}5\ V_e/V_c$ (V_c est le volume de la cavité) dans le configuration que nous avons adoptée (1-2), et que

Q_o = 6400, F_R = 11,2 , T = T_R = 296 K, H = 3880 G,

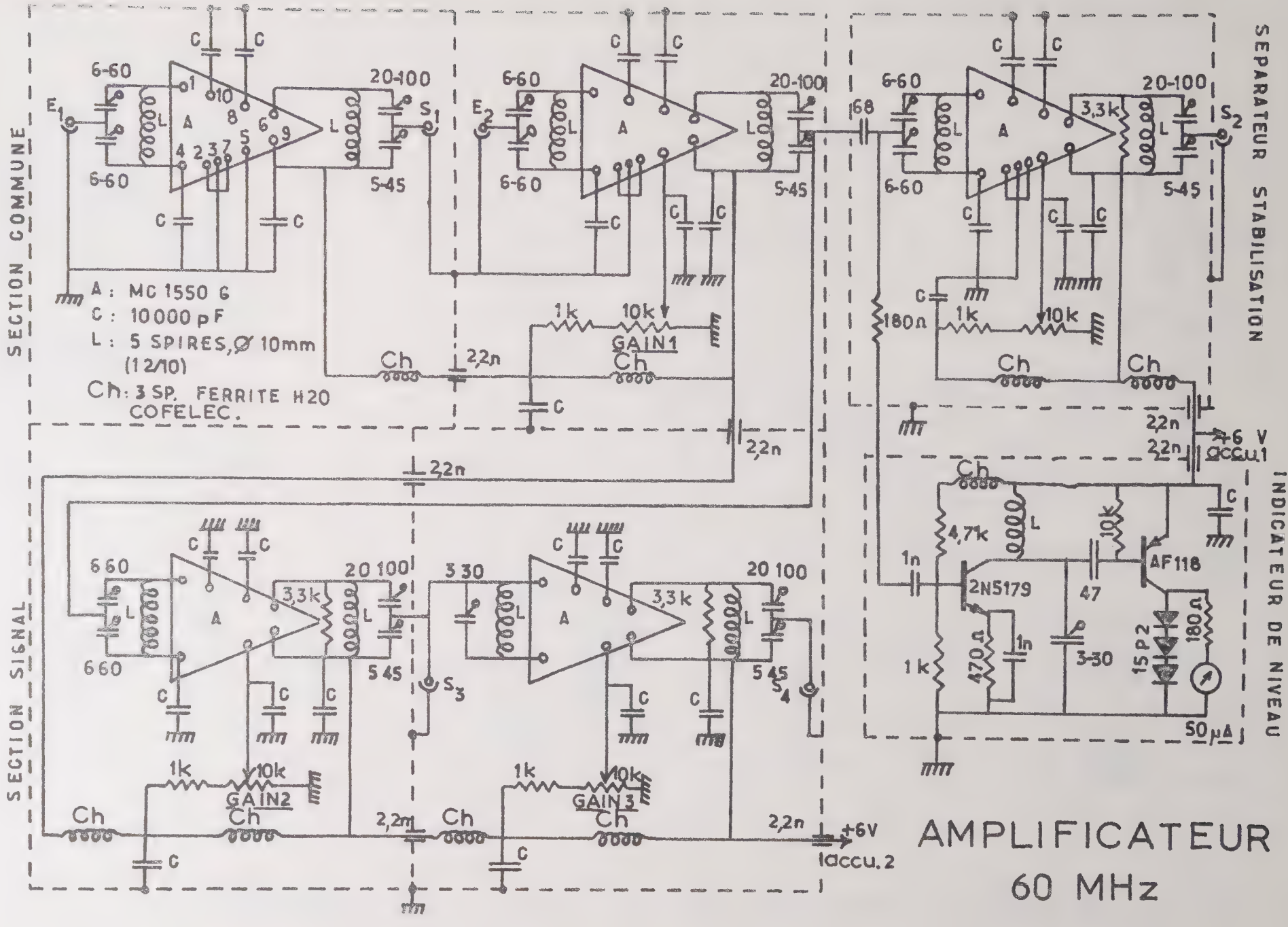
il vient

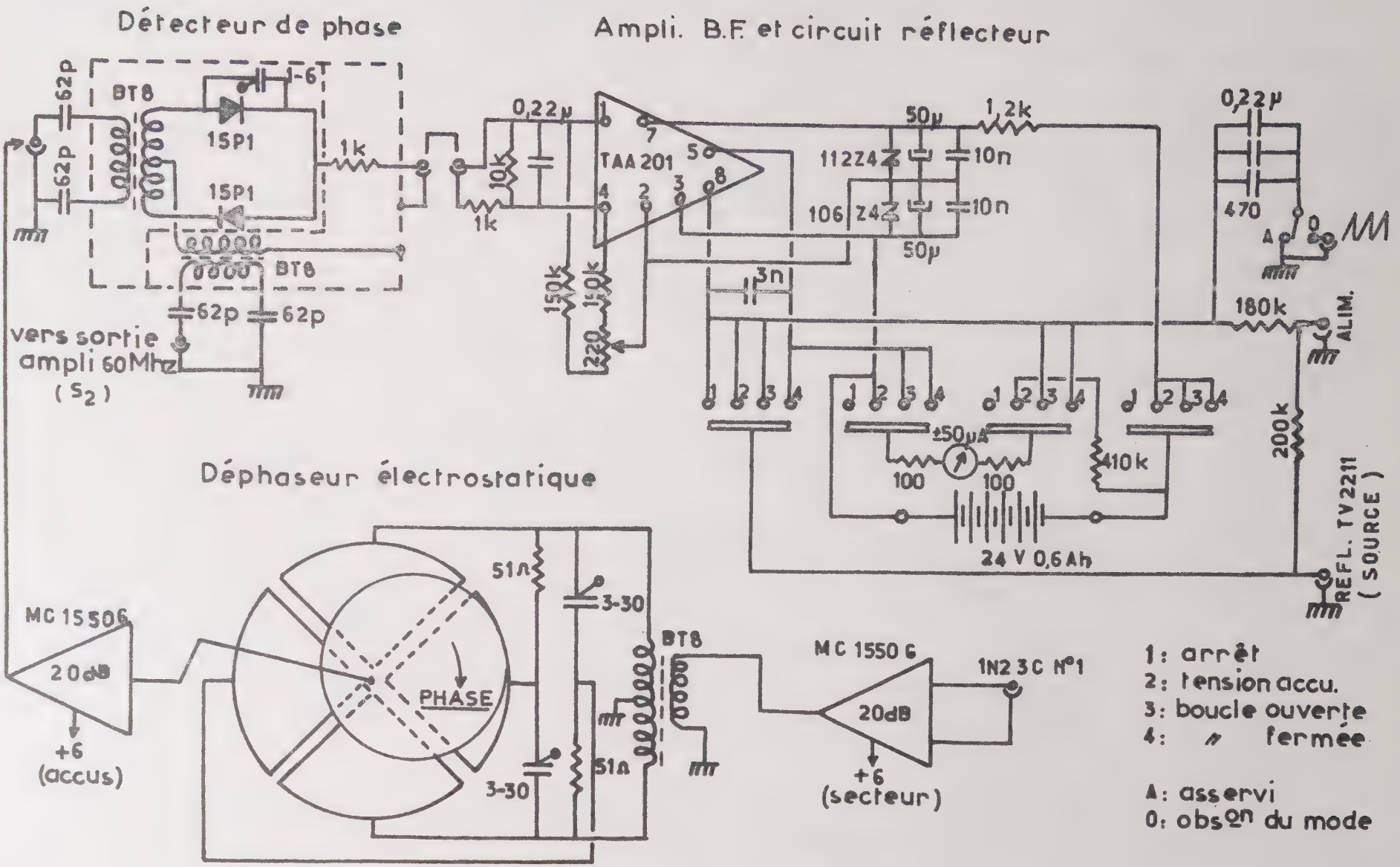
$$N_{min\ th.} = 1{,}8.\ 10^{12}\ \Delta H \text{ centres.}$$

Ce résultat est en bon accord avec l'expérience, compte tenu des sources de bruit annexes (vibrations diverses) qui ne sont pas incluses dans F_R.

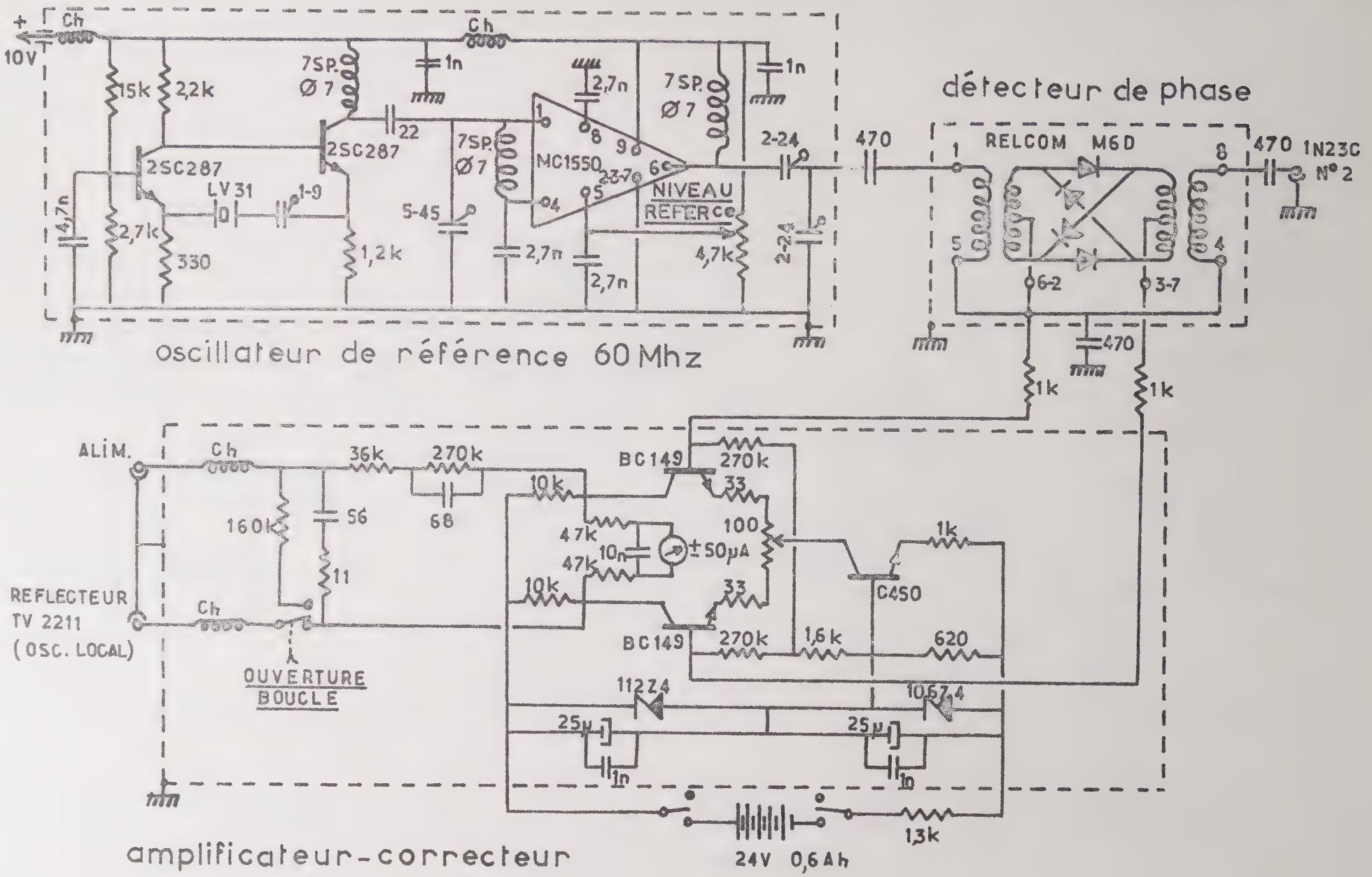


PREAMPLIFICATEUR 60 MHz

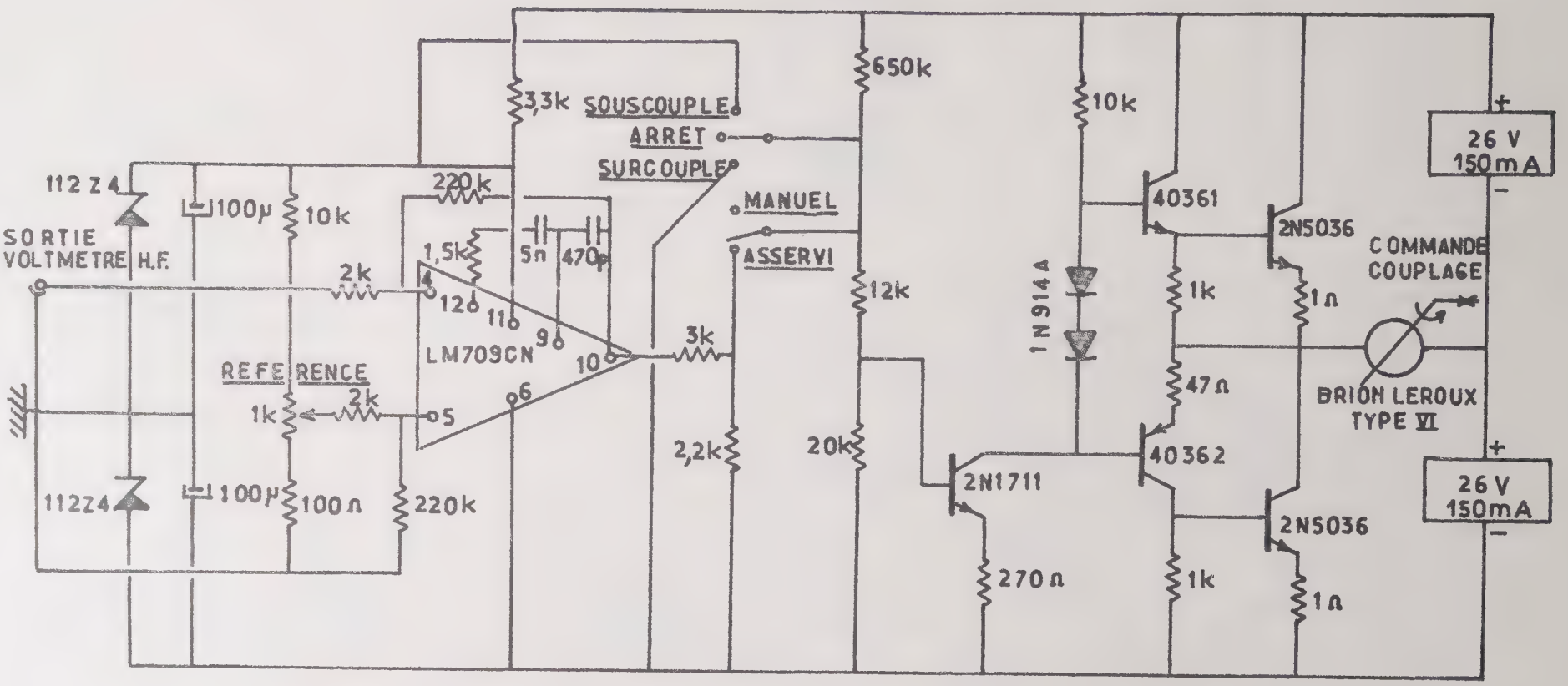

SECTION COMMUNE
SECTION SIGNAL
SEPARATEUR STABILISATION
INDICATEUR DE NIVEAU
A : MC 1550 G
C : 10000 pF
L : 5 SPIRES, Ø 10mm (12/10)
Ch: 3 SP. FERRITE H20 COFELEC.
6-60
20-100
5-45
GAIN1
GAIN2
GAIN3
2,2n
1k
10k
180n
3,3k
4,7k
2N5179
AF118
47
1n
3-30
470
180
1 k
1SP2
50 µA
+6 V accu.1
+6V accu.2
AMPLIFICATEUR
60 MHz



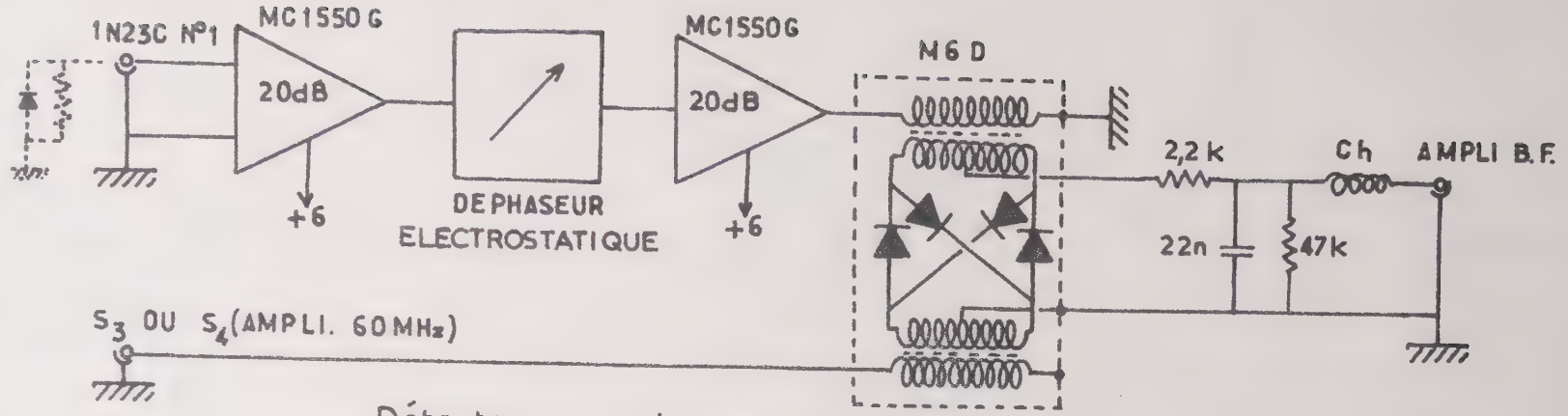
ASSERVISSEMENT DU KLYSTRON SOURCE



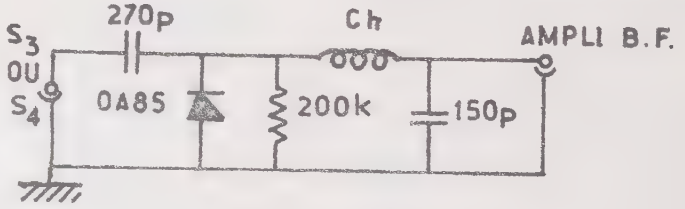
ASSERVISSEMENT DU KLYSTRON OSCILLATEUR LOCAL



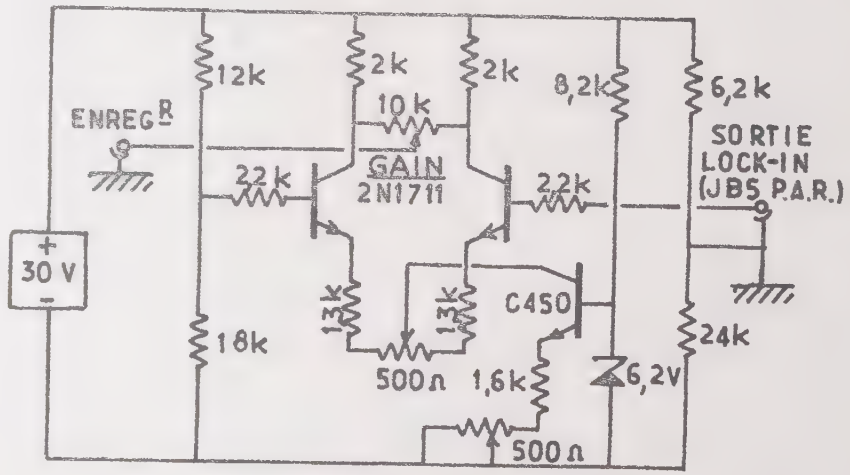
ASSERVISSEMENT DE LA COMMANDE DE COUPLAGE DE LA CAVITE



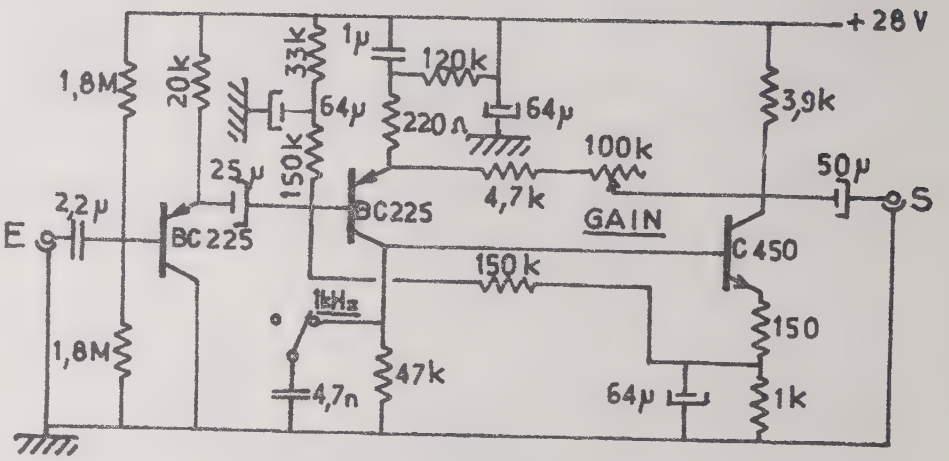
Détecteur synchrone



Détecteur video



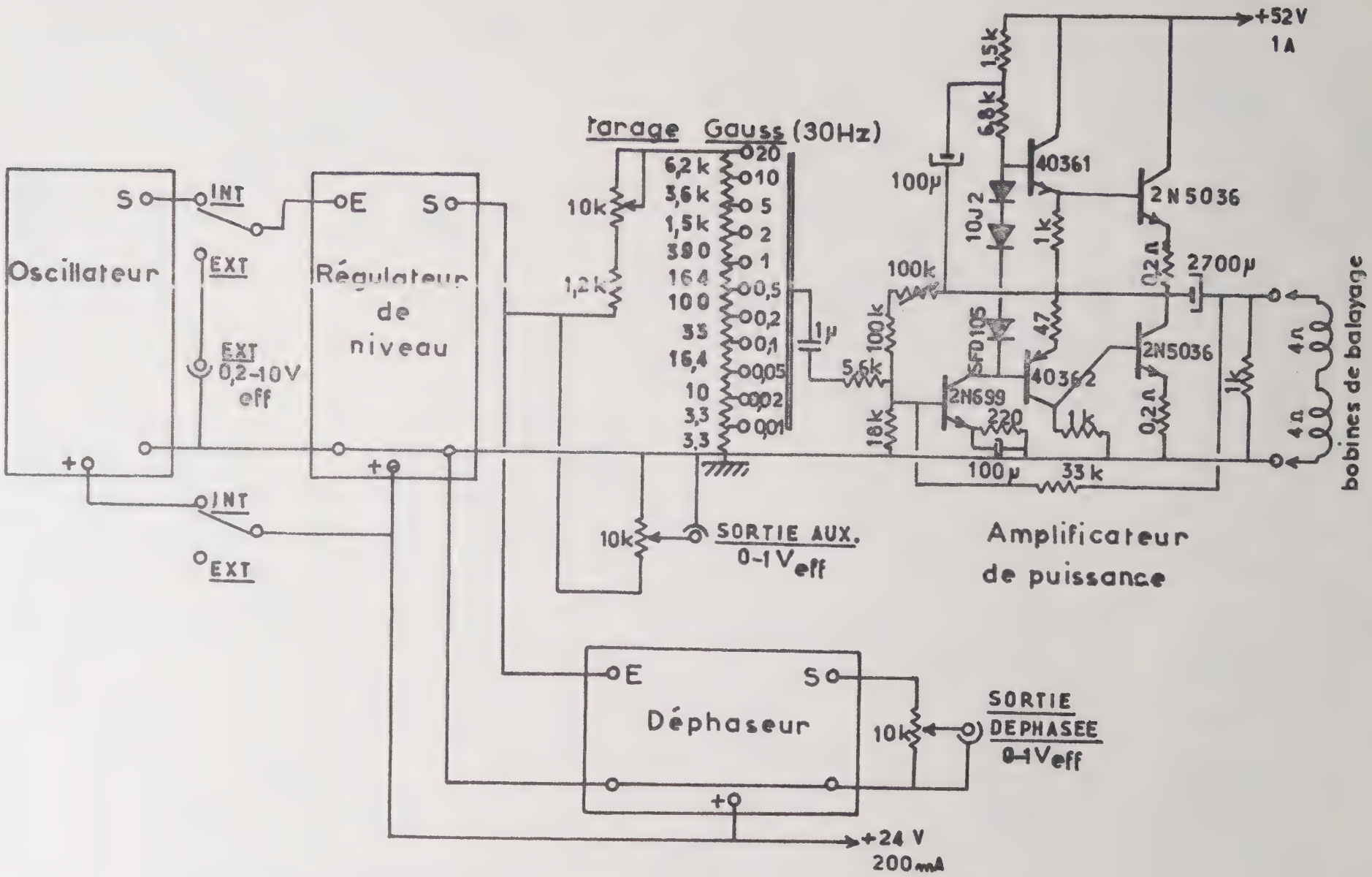
Liaison lock-in → enregistreur



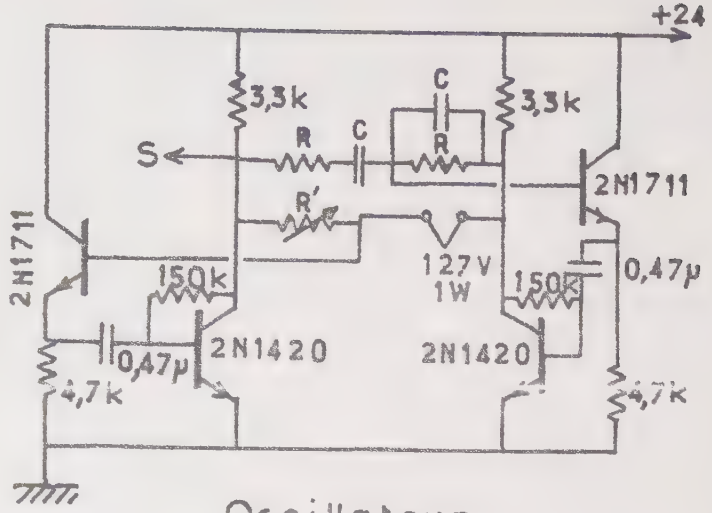
Amplificateur B.F.

CIRCUITS DIVERS

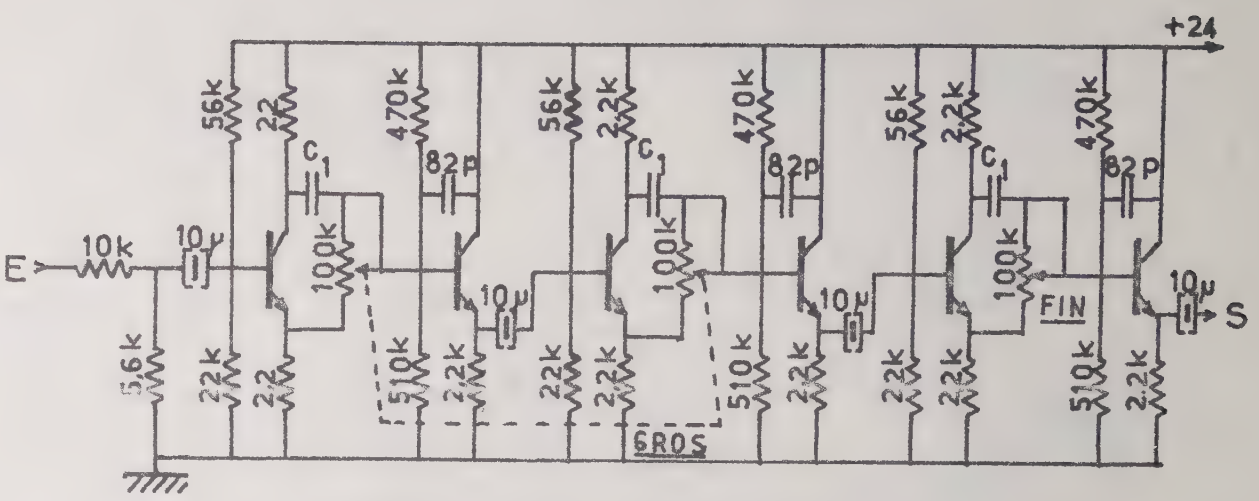
(AMPLIFICATION B.F. ET DETECTION)



AMPLIFICATEUR DE BALAYAGE



Oscillateur

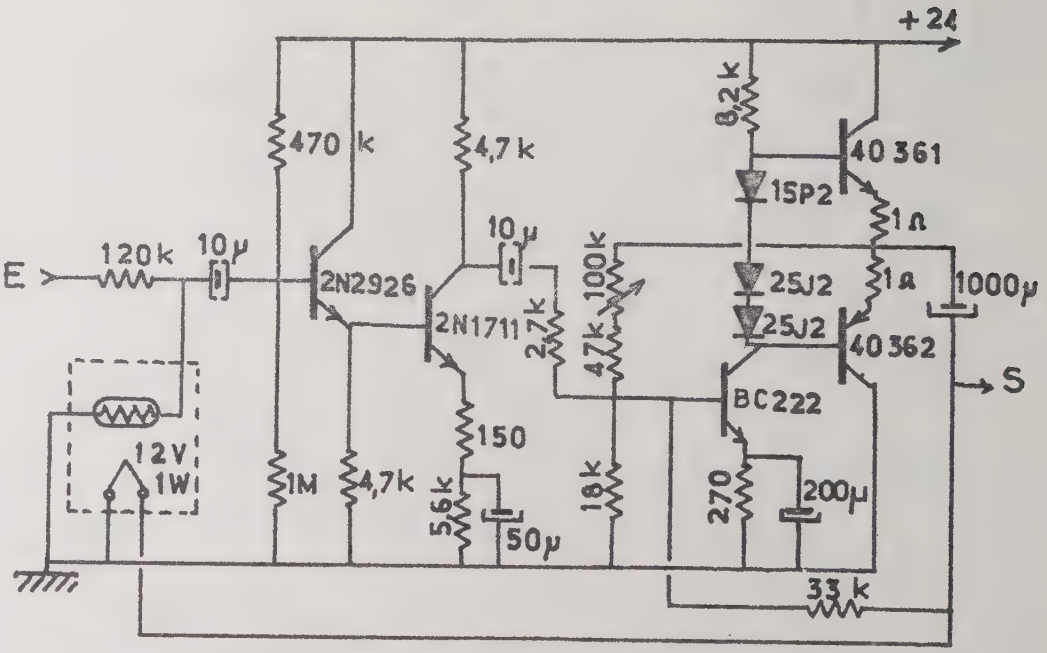


Déphaseur (K = 2N2926)

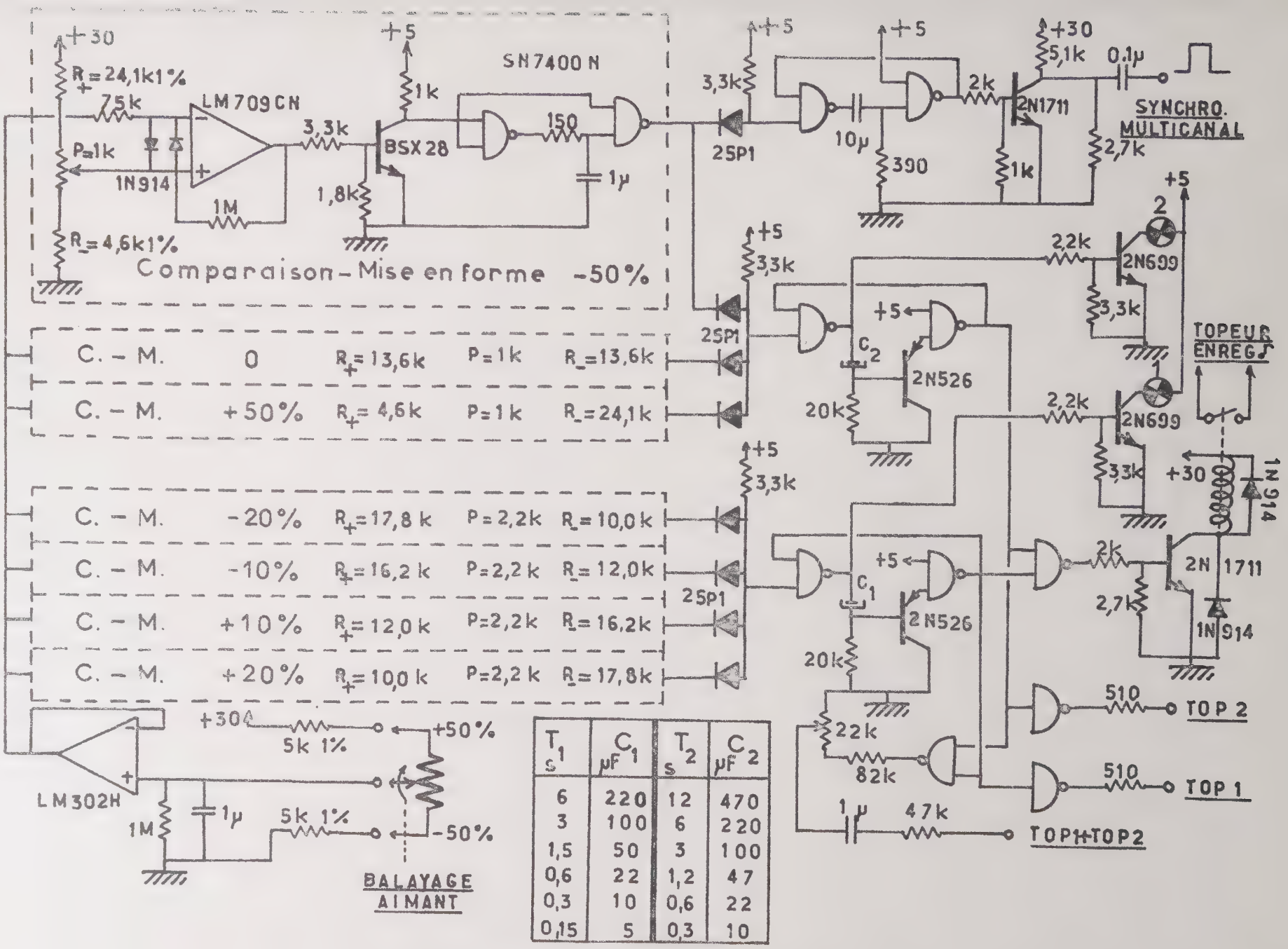
F Hz	30	60	120	240	480	960
R kΩ	12	12	12	6,8	7,5	9,1
C nF	520	240	100	107	47	22
R' kΩ	1,65	1,7	1,7	1,6	1,65	1,7
C_1 nF	100	100	47	47	22	22

AMPLIFICATEUR DE BALAYAGE

(CIRCUITS DIVERS)



Régulateur de niveau



T_1 s	C_1 µF	T_2 s	C_2 µF
6	220	12	470
3	100	6	220
1,5	50	3	100
0,6	22	1,2	47
0,3	10	0,6	22
0,15	5	0,3	10

GENERATEUR DE TOPS

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1 -1 G.E. PAKE Paramagnetic resonance. Benjamin, New York (1962)

1 -2 C.P. POOLE Electron Spin Resonance. Interscience, New York (1967)

1 -3 M. DECAILLOT Thèse, Besançon (1969) C.N.R.S. AO 1964

1 -4 J. LENOIR Thèse 3ème Cycle, Paris (1971)

1 -5 G.L. RAGAN Radiation Laboratory Series 9 (1948)

1 -6 J.P. GORDON Rev Sci. Inst. 32, 658, (1961)

1 -7 M. TINKHAM, M.W.P. STRANDBERG Proc. I.R.E. 43, 734 (1955)

1 -8 M.W.P. STRANDBERG Rev. Sci. Inst. 43, 307 (1972)

CHAPITRE II

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DANS LES PYROCARBONES : CONSIDERATIONS GENERALES

2.1. INTRODUCTION

2.1.1. Définition des pyrocarbones.

Parmi les diverses méthodes utilisées à l'heure actuelle pour la fabrication industrielle de matériaux communément appelés "graphites", il en est une qui fait appel à la décomposition d'hydrocarbures gazeux à haute température. Le solide qui se dépose sur les parois de l'enceinte où s'effectue le cracking est un corps polycristallin appelé pyrocarbone et possédant en général les propriétés suivantes (2-1) :

- Les dépôts obtenus sont étanches ;
- L'examen microscopique révèle une texture de croissance fibreuse dite en "cônes";
- L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X montre l'existence de cristallites qui sont des assemblages de plans graphitiques dont l'orientation préférentiellle est parallèle au plan de dépôt.

Le produit de départ le plus fréquemment utilisé est le méthane (ou un gaz naturel) et le dépôt est éffectué sur un support de graphite auquel on donne parfois la forme de la pièce de pyrocarbone que l'on désire obtenir. La température du four de pyrolyse se situe dans l'intervalle 1800°C - 2800°C. C'est ainsi que le pyrocarbone que nous avons étudié, fabriqué par la Société Le Carbone Lorraine, est obtenu par pyrolyse de méthane à 2100°C ±50°C.

D'autre part, dans le but d'améliorer les propriétés structurales des pyrocarbones, il peut être fait appel à un traitement thermique ultérieur : les pyrocarbones recuits sont définis par leur température de traitement H.T.T., qui peut atteindre 3500°C, et par la durée de ce traitement (de quelques dizaines de minutes à quelques heures). Le recuit peut en outre être accompagné d'une compression sous quelques centaines d'atmosphères.

On obtient alors un pyrographite dont les propriétés sont voisines de celles du monocristal de graphite (P.G.C.C.L. de la Société Le Carbone Lorraine et H.O.P.G. de l'Union Carbide Corporation).

2.1.2. Influence de la structure des pyrocarbones sur l'aspect de leurs propriétés physiques.

Les nombreuses études qui ont été réalisées sur les propriétés structurales des pyrocarbones ont mis en évidence les faits suivants (2-2) :

- La structure des cristallites est apparentée à celle du cristal de graphite hexagonal, mais elle présente un caractère fortement turbostratique dans la direction de croissance (présence de défauts de translation et de rotation entre les plans d'hexagones). On peut cependant définir pour chaque cristallite un axe cristallographite c perpendiculaire au plan des hexagones formés par les atomes de carbone.

- Les études par les rayons X permettent en particulier d'atteindre les distances caractéristiques de la maille cristalline élémentaire d'une part et les dimensions des cristallites d'autre part. Ces grandeurs varient en fonction du mode de préparation, de la température de dépôt, de la température et de la durée d'un recuit ultérieur etc...

Voici quelques ordres de grandeur pour des pyrocarbones non recuits :

Distance entre plans $c/2 = 3,35$ à $3,43$ Å ($3,454$ Å pour le monocristal)

Dimensions des cristallites :

dans le plan de base $L_a = 30$ à 300 Å ;

suivant l'axe c $L_c = 15$ à 200 Å

- Comme nous l'avons précisé, les cristallites sont orientées de manière préférentielle avec leurs axes c perpendiculaires au plan de dépôt. Cette orientation peut être caractérisée par exemple par le pourcentage $\alpha_{12°}$ des cristallites dont les axes c sont contenus dans un cône d'axe N (N est la normale au plan de dépôt) et de demi-angle au sommet égal à 12°. Suivant la nature du pyrocarbone, $\alpha_{12°}$ pourra varier entre 30 % et 99 %.

On conçoit donc que de nombreuses propriétés physiques des pyrocarbones seront marquées par les deux types de caractères suivants :

-Des carctères dus à la nature polycristalline de ces matériaux ;

-Des caractères traduisant les propriétés physiques fortement anisotropes des cristallites, et qui seront en quelque sorte le reflet, l'image déformée

des propriétés d'une cristallite, donc du graphite monocristallin.
L'un des buts que nous nous proposons sera de "remonter" à ces propriétés de la cristallite individuelle à partir de l'image statistique que nous possédons et de les comparer à celles d'un monocristal, naturel ou synthétique. Simultanément, nous pouvons espérer obtenir des indications sur le mode d'assemblage des cristallites dans le matériau.

Prenons par exemple une propriété magnétique que nous examinerons ultérieurement plus en détail : l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale. Dans le cas du graphite monocristallin ou d'un pyrographite à haute orientation, on peut mettre en évidence par des mesures de R.P.E. une loi de la forme (2-3, 2-4) :

$$g^2 = g_1^2 \sin^2 \alpha' + g_3^2 \cos^2 \alpha'$$

où g_1 et g_3 sont les valeurs principales du tenseur $\bar{\bar{g}}$ et α' l'angle entre le champ magnétique statique et l'axe c du cristal.
Dans le cas d'un pyrocarbone, on trouve (2-5) :

$$g^2 = g_{/\!/}^2 \sin^2 \alpha' + g_{\perp}^2 \cos^2 \alpha'$$

où α' est l'angle entre le champ magnétique statique et la normale au plan de dépôt de l'échantillon.
On peut alors considérer la première expression comme étant "l'image" de la seconde résultant de la combinaison des réponses des cristallites individuelles. Moyennant certaines hypothèses et une étude de $g_{/\!/}$ et de $g_{\perp}$ en fonction de la température de mesure, on pourra atteindre (2-5) d'une part les composantes g_1 et g_3 d'une cristallite (et ce ne seront pas nécéssairement celles du graphite monocristallin) et d'autre part la valeur de $\alpha_{12°}$.

2.2. GENERALITES SUR LA R.P.E. DANS DES CORPS POLYCRISTALLINS

2.2.1. Quelques études antérieures.

La théorie de la résonance magnétique, électronique ou nucléaire dans des corps polycristallins a été étudiée par de nombreux auteurs (2-6 à 24). Ces études portent sur des corps diélectriques macroscopiquement isotropes, où les orientations des cristallites sont réparties complètement au hasard : les densités de probabilité des paramètres caractérisant l'orientation

d'unecristallite dans le matériau sont donc toutes des constantes. Dans les travaux qui concernent la R.P.E., seul l'effet de l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale g d'une cristallite est pris en considération, mise à part l'étude de P.DELHAES et A.MARCHAND (2-19) sur des paillettes de graphite de Madagascar dispersées dans de la paraffine où il est également tenu compte de l'anisotropie de la largeur de raie et de l'effet de peau dans les paillettes. Ces mêmes auteurs ont abordé (2-20) l'étude de la R.P.E. dans des substances analogues où les paillettes de graphite étaient orientées dans une direction préférentielle avant la solidification de la paraffine grâce à l'application d'un fort champ magnétique. L'hypothèse d'une distribution gaussienne des facteurs g des cristallites est faite dans ce travail.

Le problème qui se pose à nous dans le cas des pyrocarbones est également celui de l'aspect de la R.P.E. dans un corps polycristallin électriquement conducteur où les cristallites ne sont pas orientées complètement au hasard : la densité de probabilité de l'angle θ entre la normale à la cristallite et la normale au plan de dépôt est centrée autour de $\theta = 0$. Nous nous proposons en outre de tenir compte de l'anisotropie du facteur g et de la largeur de raie d'une cristallite. Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, nous examinerons dans les paragraphes qui vont suivre l'allure des densités de probabilité des paramètres d'orientation et du facteur de décomposition spectrale des cristallites, puis nous en déduirons la forme des spectres de R.P.E. qu'on pourrait s'attendre à observer dans des échantillons de pyrocarbones.

2.2.2. Densité de probabilité des paramètres angulaires.

Considérons un échantillon de pyrocarbone défini par la normale $\vec{N}$ au plan de dépôt (fig.2-1). L'orientation d'une cristallite (de normale $\vec{c}$) sera repérée à l'aide des angles θ et ϕ. La "densité des normales" ou"densité d'orientation" est :

$$dn\ (\theta,\phi) = I\ (\theta,\phi)\ d\theta.\ \sin\theta\ d\phi$$

La fonction $I\ (\theta,\phi)$, caractéristique du matériau, peut être déterminée en étudiant les diagrammes de diffraction des rayons X. En particulier, l'étude de l'intensité diffractée correspondant à la raie (002) montre que $I\ (\theta,\phi)$ ne dépend généralement pas de ϕ, c'est à dire que la texture présente une symétrie de révolution autour de N. Ce n'est qu'en altérant la

Figure 2-1

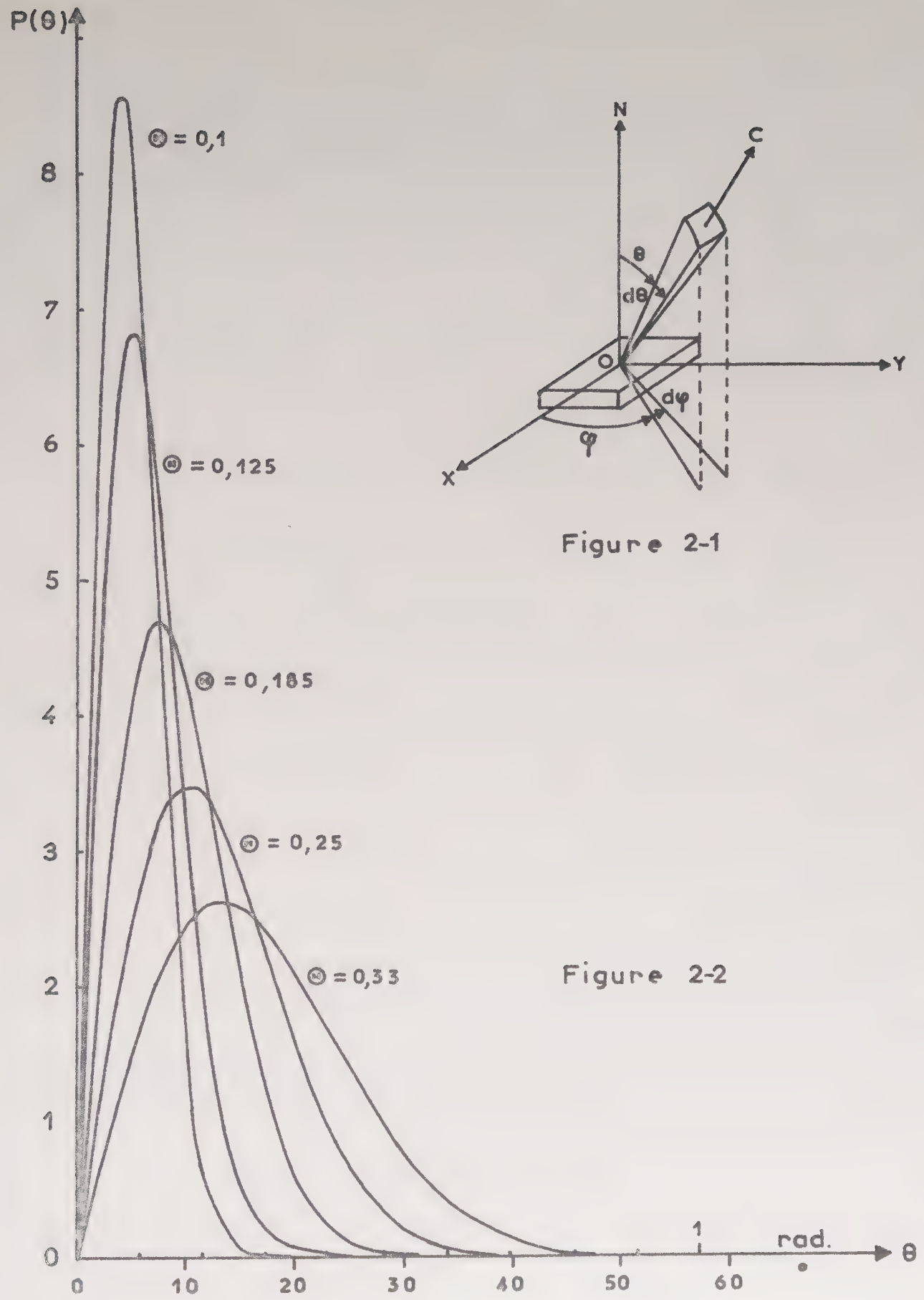


Figure 2-2

FONCTION DE DISTRIBUTION DE L'ANGLE θ DANS UN PYROCARBONE

préparation du matériau qu'on peut obtenir une direction d'orientation préférentielle dans le plan de dépôt (2-1). La fonction I (θ) ainsi obtenue à l'allure d'une courbe en cloche dont une bonne approximation est la fonction de Gauss :

$$I(\theta) = I_o \, e^{-(\theta/\theta)^2}$$

Dans le cas du pyrocarbone déposé à 2100°C que nous avons étudié, $\theta \simeq 20°$. Les densités de probabilité normalisées des paramètres d'orientation des cristallites sont donc :

$$P(\theta) = \frac{1}{N(\theta)} \, e^{-(\theta/\theta)^2} \sin\theta \qquad 0 \leq \theta \leq \pi/2 \qquad (2\text{-}1)$$

$$P(\phi) = 1/\pi \qquad 0 \leq \phi \leq \pi \qquad (2\text{-}2)$$

où

$$N(\theta) = \int_0^{\pi/2} e^{-(\theta/\theta)^2} \sin\theta \, d\theta \simeq \frac{\theta^2}{2}$$

La fonction P (θ) est représentée sur la figure 2-2.

Les paramètres les plus fréquemment utilisés pour définir le degré d'orientation d'un pyrocarbone sont :

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} P(\theta) \sin^2\theta \, d\theta \simeq \theta^2 \qquad (2\text{-}3)$$

$$\alpha_{12°} = 100 \int_0^{\pi/2} P(\theta) \, d\theta \qquad (2\text{-}4)$$

Il est à remarquer que $\alpha_{12°}$ est ici un pourcentage effectué en volume ; on peut également définir un pourcentage effectué dans un plan passant par N, soit :

$$\alpha'_{12°} = 100 \, \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin^2 \theta \, d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \, d\theta} \qquad (2\text{-}5)$$

Pour le pyrocarbone déposé à 2100°C, $\langle \sin^2\theta \rangle \simeq 0{,}1$; $\alpha_{12°} \simeq 33$ % ; $\alpha'_{12°} \simeq 63$ %.

2.2.3. Densité de probabilité du facteur g.

La structure des cristallites dont est formé un pyrocarbone possède les caractères de celle du graphite hexagonal. Nous admettrons donc que le facteur g présente les mêmes caractères de symétrie que le monocristal de graphite : le tenseur g possède une symétrie axiale autour de l'axe $\vec{c}$, ses valeurs principales sont g_1 et g_3 (fig.2-9).
Lorsque le champ magnétique statique $\vec{H}_o$ fait un angle quelconque α' avec l'axe $\vec{c}$, le facteur g s'écrit (2-11 et Annexe 2-1) :

$$g(\alpha') = (g_1^2 \sin^2\alpha' + g_3^2 \cos^2\alpha')^{1/2} \quad \text{avec } g_3 > g_1 \qquad (2\text{-}6)$$

soit encore si l'anisotropie $g_3 - g_1$ est petite devant g_1, comme nous pourrons d'ailleurs le vérifier par la suite :

$$g(\alpha') \simeq g_1 + (g_3 - g_1)\cos^2\alpha' \qquad (2\text{-}6)'$$

avec (Annexe 2-2) :

$$\cos\alpha' = \cos\alpha\cos\theta + \sin\alpha\sin\theta\ \cos\phi \qquad (2\text{-}7)$$

où α est l'angle entre $\vec{H}_o$ et la normale $\vec{N}$ au plan du dépôt de l'échantillon. Considérant alors θ et ϕ comme des variables aléatoires dont les densités ont été définies au paragraphe précédent, nous pouvons déterminer la densité de la variable aléatoire g, ou plutôt de la variable réduite :

$$x = g(\theta,\phi) = \frac{g - g_1}{g_3 - g_1} = \cos^2\alpha' \qquad (2\text{-}8)$$

Cette densité P (x) est donnée par l'expression (2-25) :

$$P(x)\,dx = \iint_{\Delta D(\theta,\phi)} P(\theta,\phi)\,d\theta\,d\phi$$

où le domaine $\Delta\Omega(\theta,\phi)$ est défini par $x \leq g(\theta,\phi) \leq x + dx$, avec $P(\theta,\phi) = P(\theta).P(\phi)$ (variables indépendantes).

Il vient après calculs (Annexe 2-2) :

$$P(x) = \int_{|\alpha - \text{Arc cos}\sqrt{x}|}^{\text{Min}(\alpha + \text{Arc cos}\sqrt{x},\, \pi/2)} \frac{e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta \, d\theta}{2\sqrt{x}\sqrt{\sin^2\alpha \sin^2\theta - (\sqrt{x} - \cos\alpha\cos\theta)^2}} \qquad (2\text{-}9)$$

$$- \int_{\text{Min}(\pi - \alpha - \text{Arc cos}\sqrt{x},\, \pi/2)}^{\pi/2} \frac{e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta \, d\theta}{2\sqrt{x}\sqrt{\sin^2\alpha \sin^2\theta - (\sqrt{x} + \cos\alpha\cos\theta)^2}}$$

En particulier, pour $\alpha = 0$, $P(x) = \frac{1}{2\sqrt{x}} e^{-(\text{Arc cos}\sqrt{x}/\Theta)^2}$ (2-10)

et pour $\alpha = \pi/2$, $P(x) = \int_{\text{Arc sin}\sqrt{x}}^{\pi/2} \frac{e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta \, d\theta}{2\sqrt{x}\sqrt{\sin^2\theta - x}}$ (2-11)

Sur la figure 2-3, nous avons représenté la fonction $P(x)$ pour quelques valeurs de α dans le cas $\Theta = 0{,}33$ (pyrocarbone déposé à 2100°C). Cette fonction représente la forme de la raie d'absorption de la R.P.E. dans le cas hypothétique où les réponses des cristallites sont indépendantes et infiniment étroites. D'autre part, les moments de la variable x sont donnés par :

$$m_k = \langle x^k \rangle = \int_0^1 x^k P(x)dx = \int_0^{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta(\cos\alpha\cos\theta + \sin\alpha\sin\theta\cos\phi)^{2k} d\theta \, d\phi \qquad (2\text{-}12)$$

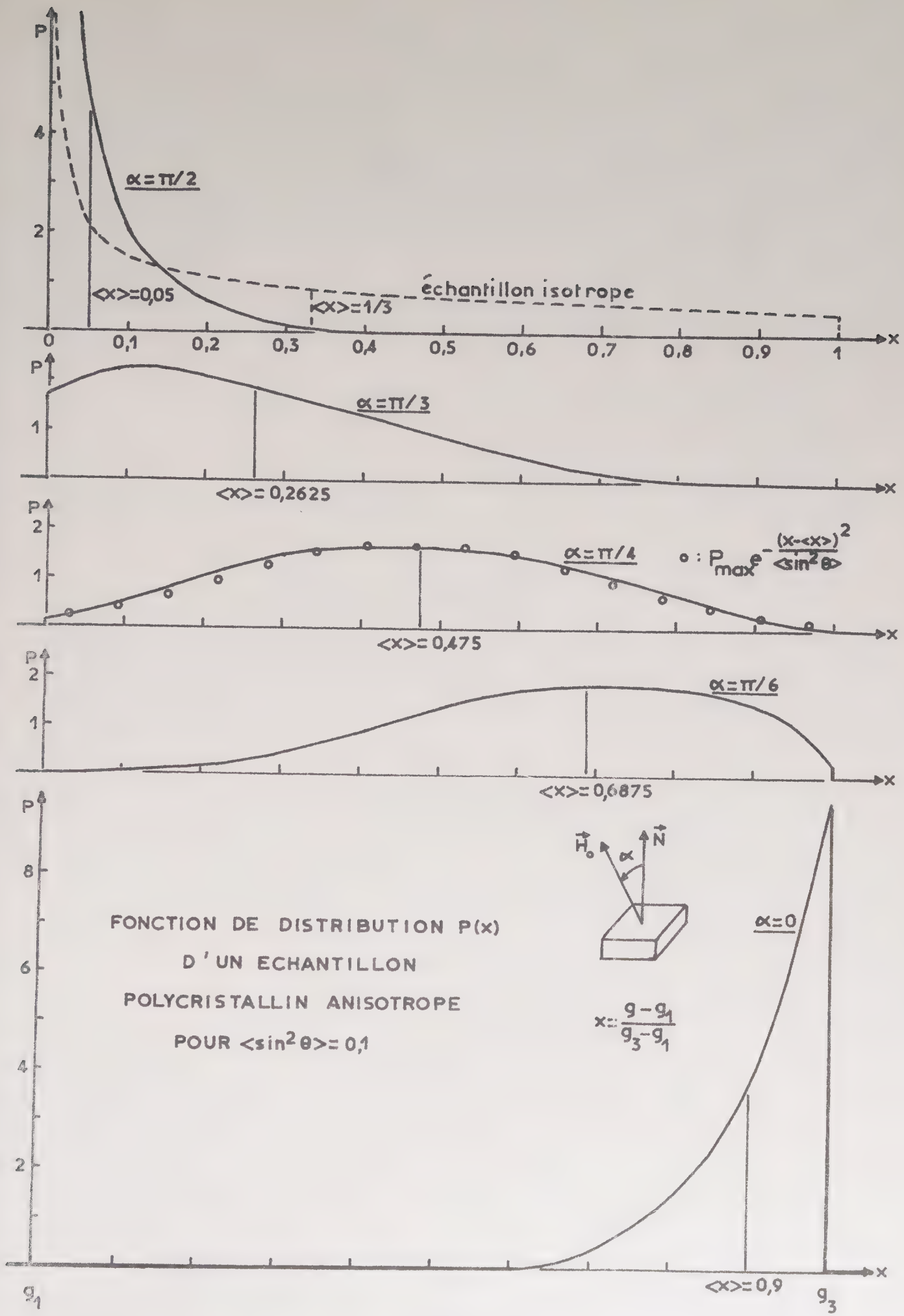

P
α=π/2
<x>=0,05
<x>=1/3
échantillon isotrope
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1
x
α=π/3
<x>= 0,2625
α=π/4
o : $P_{max} e^{-\frac{(x-<x>)^2}{<\sin^2\theta>}}$
<x>= 0,475
α=π/6
<x>= 0,6875
FONCTION DE DISTRIBUTION P(x)
D'UN ECHANTILLON
POLYCRISTALLIN ANISOTROPE
POUR <sin²θ>= 0,1
$\vec{H}_o$
$\vec{N}$
α
α=0
$x = \frac{g-g_1}{g_3-g_1}$
<x>= 0,9
g_1
g_3

Figure 2-3

En particulier :

$$m_1 = \langle x \rangle = \frac{1}{2} \langle \sin^2\theta \rangle + (1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle) \cos^2\alpha \qquad (2\text{-}13)$$

$$M_2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{2} \sin^2 2\alpha \langle \sin^2\theta \rangle + O(\theta^4) \qquad (2\text{-}14)$$

$$M_3 = \langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle = -\frac{3}{2} \sin^2 2\alpha \cos 2\alpha \langle \sin^2 \theta \rangle^2 + O(\theta^6) \qquad (2\text{-}14)'.$$

M_2 permet d'obtenir l'élargissement de la raie de résonance dû à la désorientation des cristallites, soit :

$$\Delta x \simeq \sqrt{M_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\alpha \langle \sin^2\theta \rangle^{1/2}.$$

Nous pouvons de plus remarquer que pour $\alpha = \Pi/4$, $\Delta x = (\langle \sin^2\theta \rangle/2)^{1/2}$ et qu'une bonne approximation de P (x) est la fonction gaussienne de demi-largeur $\Delta x_{\Pi/4}$:

$$G(x) = P_{max} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{\langle \sin^2\theta \rangle}} \qquad \text{(figure 2-3)}$$

D'une manière plus générale, on peut démontrer que si $\theta/\sin 2\alpha \ll 1$, on a :

$$P(x) \propto e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 M_2}} \qquad \text{avec } \langle x \rangle = \cos^2 \alpha .$$

Il suffit pour cela de poser $x = \cos^2\alpha + \theta \sin 2\alpha \cos \phi$ (expression 2-7 pour θ petit) et d'appliquer la méthode exposée en Annexe 2-2.

2.3. FORME DE LA RAIE DE R.P.E. - ETUDE THEORIQUE

2.3.1. Rappel sur le cas isotrope.

A titre d'introduction, nous rappellerons les résultats relatifs

à un matériau polycristallin isotrope dont les cristallites possèdent un facteur g à symétrie axiale, de composantes principales g_1 et g_3. Lorsque le champ magnétique statique H_o est appliqué parallèlement à la direction N qui sert à repérer les axes de symétrie c des cristallites, la forme de la raie d'absorption est donnée par l'expression (2-15) :

$$f(x) = \int_0^{\Pi/2} P(\theta)\, I(\theta)\, F(\theta,x)\, d\theta \qquad (2\text{-}15)$$

où x, θ, P (θ) ont été définis dans les paragraphes précédents ; F (θ,x) est la forme de raie de la cristallite, I(θ) son intensité. On peut en effet démontrer (2-11 et Annexe 2-1) que la probabilité de transition entre deux états de spin est une fonction de θ et que toutes choses égales par ailleurs, elle est maximale lorsque H_o et H_1 sont perpendiculaires (H_1 est le champ de pompage, polarisé linéairement), condition que nous supposerons toujours réalisée par la suite. Cependant, si l'anisotropie de g est petite devant g, I (θ) pourra être considérée comme constante et

$$f(x) = I_o \int_0^{\Pi/2} P(\theta)\, F(\theta,x)\, d\theta \qquad (2\text{-}16)$$

Appelons g (θ) la valeur de x pour laquelle a lieu la résonance d'une cristallite d'orientation θ et supposons que la largeur de raie soit indépendante de θ. F (θ,x) est alors une fonction de g (θ) - x et

$$f(x) = I_o \int_0^{\Pi/2} P(\theta)\, F\{g(\theta) - x\}\, d\theta = I_o \int_{g(0)}^{g(\Pi/2)} P(x')F(x'-x)\, dx' \;;$$

la forme de raie peut donc être considérée comme le produit de convolution de la fonction de probabilité des facteurs g (ou des fréquences de résonance, ou des champs résonnants) avec la fonction de forme de la raie élémentaire (2 -12) :

$$f(x) \propto P(x) * F(x) \qquad (2\text{-}17)$$

Dans le cas isotrope avec symétrie axiale, on a (Annexe 2-2) : $P(x) = 1/2\sqrt{x}$. Le spectre obtenu est très asymétrique, et lorsque la raie élémentaire est étroite, il peut y avoir confusion avec une simple résonance à $g = g_1$ ($x = 0$). Un tel spectre est représenté sur la figure 2-4 où il apparait que la valeur moyenne $\langle x \rangle = 1/3$ n'occupe pas de position privilégiée. DELHAES et MARCHAND ont observé ce phénomène sur des paillettes de graphite de Madagascar noyées dans de la paraffine (2-19) ; par contre SINGER et WAGONER (2-26) observent une raie centrée sur $\langle x \rangle$ dans des graphites polycristallins. Dans ce dernier cas, et contrairement au cas précédent, l'échantillon est macroscopiquement conducteur et les porteurs de charge responsables de la R.P.E. peuvent "visiter" un grand nombre de cristallites entre deux renversements de spin, ce qui donne lieu à un phénomène de rétrécissement par effet de mouvement qui recentre également la raie sur le facteur g moyen. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur cet effet qui est également observé dans les pyrocarbones.

2.3.2. Fonction de forme de la raie de R.P.E. d'une cristallite.

Nous nous bornerons au cas d'une fonction de forme lorentzienne, forme appropriée à l'étude des pyrocarbones. WAGONER (2-27) a montré en effet depuis longtemps que dans un graphite monocristallin le rétrécissement par effet de mouvement était complet et qu'il devait par conséquent en résulter une raie lorentzienne, tout au moins dans sa partie centrale* (2-28). Admettant alors qu'un phénomène de même nature existe au niveau de la cristallite individuelle, nous pouvons prendre la fonction de forme suivante :

$$L(\omega) = \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \qquad (2\text{-}18)$$

T_2 est le temps de relaxation spin-spin,

$\omega_0 = \gamma H_0$ est la pulsation de résonance.

Si les mesures sont effectuées à fréquence fixe $\omega = \omega_K$ (fréquence du klystron source) et à champ magnétique H_0 variable, nous aurons :

* Il faut bien remarquer que le phénomène de rétrécissement invoqué ici doit être distingué de l'effet observé par SINGER et WAGONER (2-26) et qui résulte d'une moyenne entre de nombreuses cristallites.

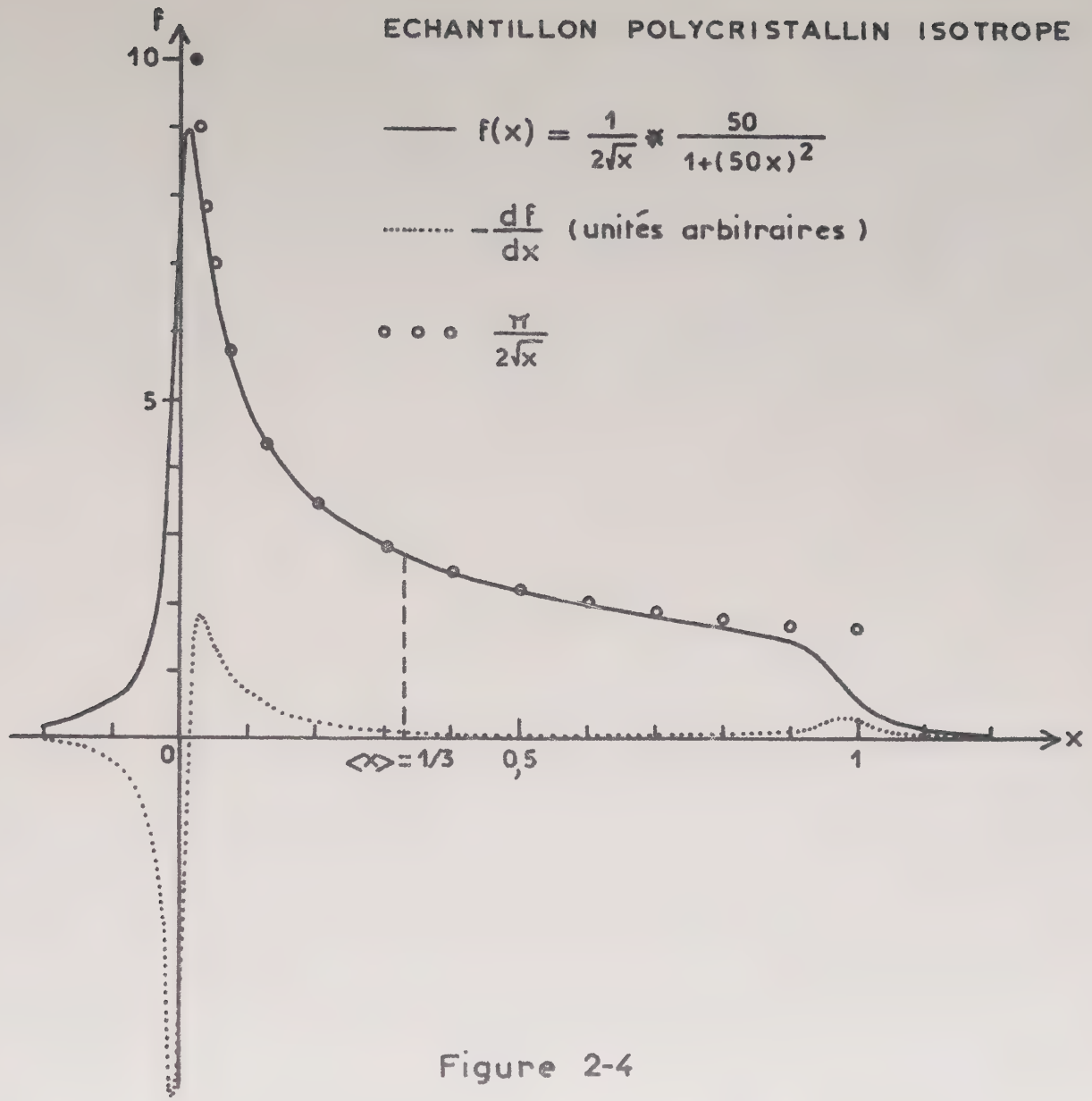


Figure 2-4

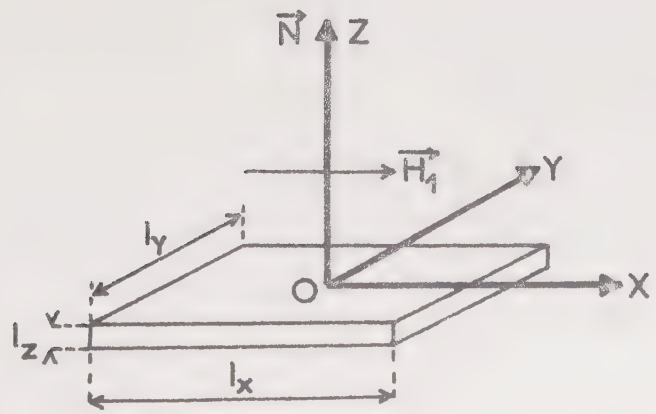


Figure 2-5

$$\omega_o = g\,(\alpha')\,\beta\,H_o/\hbar \qquad (2\text{-}19)$$

avec

$$g\,(\alpha') = g_1 + (g_3 - g_1)\cos^2\alpha' \qquad (2\text{-}20)$$

où α' est l'angle entre H_o et l'axe c de la cristallite.

En outre, pour introduire l'anisotropie de la largeur de raie, nous poserons :

$$\Delta H\,(\alpha') = \frac{\hbar}{g\,(\alpha')\beta\,T_2} \qquad (2\text{-}21)$$

avec

$$\Delta H\,(\alpha') = \Delta H_1 + (\Delta H_3 - \Delta H_1)\cos^2\alpha' \qquad (2\text{-}22)$$

YAFET à en effet démontré (2-29) et DELHAES verifié expérimentalement (2-30) sur un pyrographite P.G.C.C.L. que la largeur de raie suivait une loi de forme analogue à celle du facteur g. Nous pouvons alors définir le paramètre réduit :

$$a = \frac{\Delta H_3 - \Delta H_1}{\Delta H_1} \geq 0 \quad (\Delta H_3 \geq \Delta H_1) \qquad (2\text{-}23)$$

et il vient :

$$L\,(\omega) = L(\alpha', x) = \frac{g\,(\alpha')\beta\,\Delta H_1\,(1 + a\cos^2\alpha')}{(g(\alpha')\beta\,\Delta H_1)^2(1+a\cos^2\alpha')^2 + \hbar^2\omega_K^2\left[\dfrac{(g_3-g_1)(x-\cos^2\alpha')}{g_1+(g_3-g_1)x}\right]^2} \qquad (2\text{-}24)$$

où nous avons déjà défini $x = (g - g_1) / (g_3 - g_1)$.

posant enfin

$$b = \frac{\hbar\ \omega_k\ (g_3 - g_1)}{\left[g_1 + (g_3 - g_1)\ x \right]\ g\ (\alpha')\ \beta\ \Delta H_1} \qquad (2\text{-}25)$$

on a finalement

$$L\ (\alpha', x) = \frac{\hbar}{g(\alpha')\beta\ \Delta H_1} \times \frac{1 + a\ \cos^2\ \alpha'}{(1 + a\ \cos^2\ \alpha')^2 + b^2 (x - \cos^2\ \alpha')^2} \qquad (2\text{-}26)$$

Le coefficient $\hbar / g\ (\alpha')\beta\ \Delta H_1$ pourra être considéré comme indépendant de α' car $g\ (\alpha') >> g_3 - g_1$. Pour la même raison, b pourra être considéré comme indépendant de α' et de x ; ce paramètre représentera donc le rapport entre l'anisotropie du facteur g (exprimée en unités de champ magnétique) et la largeur de raie ΔH_1. L'ordre de grandeur de b pour les pyrocarbones est $10^{-1} - 10^{-2}$.

2.3.3. Expression de la forme de raie en l'absence d effet de peau.

La forme de raie est donnée par une expression analogue à (2-15) :

$$f_\alpha\ (x) = \iint_{\theta,\phi} P\ (\theta,\phi) I(\alpha',\theta,\phi) L(\alpha', x)\ d\theta\, d\phi \qquad (2\text{-}27)$$

où nous avons fait explicitement apparaitre l'angle α entre le champ magnétique H_o et la normale N au plan de référence de l'échantillon ($\alpha, \theta, \phi, \alpha'$ sont reliés par la formule (2-7)). $I\ (\alpha', \theta, \phi)$ est donné par l'expression (Annexe 2-1) :

$$I\ (\alpha', \theta, \phi) = g_1^2 \left[\frac{g_3^2}{g(\alpha')^2}\ \sin^2\ \eta_1 + \cos^2\ \eta_1 \right] \qquad (2\text{-}28)$$

où η_1 est l'angle entre le champ de pompage H_1 et l'axe Oy (le trièdre Oxyz lié à la cristallite est tel que Oz soit suivant l'axe c et que Ox soit dans le plan défini par H_o et c): figure 2-10

La relation (2-28) suppose H_1 polarisé linéairement et perpendiculaire à H_o, situation que nous avons toujours réalisée dans nos expériences.

Si $\gamma = (\vec{c}, \vec{H_1})$, on a :

$$\cos\gamma = \sin\theta \sin\phi \quad \text{et} \quad \cos\gamma \sin\alpha' = \sin\eta_1$$

d'où

$$\sin^2\eta_1 = \sin^2\theta \sin^2\phi \sin^2\alpha' = \sin^2\theta \sin^2\phi \left[1-(\cos\alpha\cos\theta - \sin\alpha\sin\theta\cos\phi)^2\right]$$

(2-29)

Si l'on étudie la fonction $I(\alpha',\theta,\phi)$, on peut vérifier que dans le cas le plus défavorable ($\alpha = \Pi/2$) et pour la valeur la plus élevée de $g_3 - g_1$ que nous ayons mesurée (0,15), l'erreur commise en admettant que $I(\alpha',\theta,\phi) = I_o = C^{te}$ est inférieure à 2 %.

D'où la forme de raie :

$$f(x) = I_o \iint_{\theta,\phi} P(\theta,\phi) L(\alpha',x)\, d\theta\, d\phi \qquad (2\text{-}30)$$

Cette expression ne tient pas compte de l'effet de peau que nous allons maintenant considérer.

2.3.4. Effet de peau.

Lors de nos expériences de R.P.E. nous avons étudié des petites plaquettes de pyrocarbone collées sur une paroi de la cavité de mesure et telles que le champ magnétique H_1 soit parallèle au plan de clivage de l'échantillon (le champ électrique évanescent, perpendiculaire à H_1, étant également parallèle au plan de clivage). Cette situation est représentée sur la figure 2-5. D'autre part, des mesures de conductivité sur les pyrocarbones (2-1, 2-2) ont montré que le tenseur de conductivité $\bar{\bar{\sigma}}$ avait une symétrie axiale autour de N avec $\sigma_X = \sigma_Y >> \sigma_Z$. Par exemple, pour un pyrocarbone déposé à 2100°C, on a à la température ambiante : $\sigma_{X_1} \simeq 0{,}25.10^4$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ et $\sigma_Z \simeq 2.\Omega^{-1}cm^{-1}$ et à 4K : $\sigma_X \simeq 0{,}12.10^4\Omega^{-1}cm^{-1}$ et $\sigma_Z \simeq 1{,}6.$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

On peut montrer facilement (Annexe 2-3) que la pénétration de H_1 dans le sens des Z est gouvernée par σ_X. De même, la pénétration de H_1 par la tranche de l'échantillon est gouvernée par σ_Z. Les épaisseurs de peau correspondantes sont (M.K.S.A.) :

$$\delta_Z = \sqrt{\frac{2}{\omega_K \mu_o \sigma_X}} \qquad \delta_X = \delta_Y = \sqrt{\frac{2}{\omega_K \mu_o \sigma_Z}} \quad (2\text{-}31)$$

où μ_o est la perméabilité de vide.

Ainsi, dans le cas du pyrocarbone déposé à 2100°C, et pour $\omega_K = 2\,\Pi.10{,}9.10^9$ rad/s, il vient :

T = 300 K	δ_Z = 10 µm	δ_X = 340 µm
T = 4 K	δ_Z = 14 µm	δ_X = 380 µm

Les échantillons que nous avons étudiés ont des dimensions l_X et l_Y de plusieurs mm et l_Z > 0,2 mm, donc beaucoup plus grandes que les épaisseurs de peau correspondantes. Par contre au niveau de la cristallite, le champ magnétique H_1 peut être considéré comme uniforme. Si nous faisons l'hypothèse que l'échantillon est homogène, nous sommes ramenés à étudier la réponse de l'ensemble des cristallites qui font l'angle α' avec le champ H_o et qui sont soumis à un champ hyperfréquence H_1 dont la constante de propagation est (1 + i) / δ : cette constante introduit un déphasage de l'onde hyperfréquence. Ce déphasage qui varie avec Z crée un mélange des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité paramagnétique complexe, soit pour une lorentzienne :

$$\chi'' \propto \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2+(\omega-\omega_o)^2} \; ; \; \chi' \propto \frac{\omega-\omega_o}{(1/T_2)^2+(\omega-\omega_o)^2}$$

En l'absence de diffusion de porteurs, la puissance absorbée par le système de spins est proportionnelle à $\chi' + \chi''$ (2-31). En présence de diffusion des porteurs, et si celle-ci est suffisamment lente (l'expérience nous montrera que c'est le cas), une bonne approximation de la puissance absorbée est $\chi'' + \eta\,\chi'$ où η est une constante positive supérieure à 1 (2-32). La forme de la raie d'absorption en présence d'effet de peau sera donc obtenue en remplaçant L (α', x) dans l'équation (2-30) par :

$$L_1(\alpha',X) = \frac{1 + a\cos^2\alpha'}{(1+a\cos^2\alpha')^2+b^2(x-\cos^2\alpha')^2} + \eta \frac{b(x-\cos^2\alpha')}{(1+a\cos^2\alpha')^2+b^2(x-\cos^2\alpha')^2} \qquad (2\text{-}32)$$

Finalement, si nous voulons la dérivée de la raie d'absorption telle qu'elle est enregistrée par le spectromètre, nous utiliserons la fonction :

$$L_2(\alpha',x) = b \frac{\eta(1+a\cos^2\alpha')^2+2b(x-\cos^2\alpha')(1+a\cos^2\alpha')-\eta b^2(x-\cos^2\alpha')^2}{\{(1+a\cos^2\alpha')^2+b^2(x-\cos^2\alpha')^2\}^2} \qquad (2\text{-}33)$$

2.3.5. Expression définitive de la forme de raie, application numérique

Nous reportant à l'équation (2-30) et remplaçant $P(\theta,\phi) = P(\theta)\,P(\phi)$ par son expression valable dans le cas des pyrocarbones (2-1 et 2-2), il vient pour la dérivée de la puissance absorbée :

$$\frac{dP}{dx} \propto b \int_0^{\Pi} \int_0^{\Pi/2} e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta\, L_2\left(\alpha'(\alpha,\theta,\phi), x, \eta\right) d\theta\, d\phi \qquad (2\text{-}34)$$

Afin de pouvoir rapprocher cette expression d'un résultat expérimental typique, nous avons calculé numériquement les spectres pour plusieurs valeurs de α avec $\Theta = 0{,}33$; $a = 1{,}3$; $b = 60$ qui sont des valeurs s'appliquant au cas du pyrocarbone déposé à 2100°C pour une température de mesure égale à 77 K. En outre, pour observer l'influence de l'effet de peau, nous avons utilisé les valeurs de η suivantes :

$\eta = 0$ pas d'effet de peau ;
$\eta = 1$ effet de peau sans diffusion des porteurs ;
$\eta = 2$ effet de peau avec diffusion lente des porteurs.

Les spectres représentés sur les figures 2-6 à 2-8 ont été calculés sur ordinateur IBM 370/165 (Centre Inter-Régional de Calcul Electronique du C.N.R.S.). Nous les comparerons aux résultats expérimentaux lors du prochain chapitre, mais nous pouvons d'ores et déjà faire quelques remarques.

Comme nous l'avons fait remarquer au début de ce chapitre, les résulats qu'on peut espérer obtenir à partir de la R.P.E. sur des échantillons de pyrocarbones concernent la cristallite individuelle d'une part et la structure du matériau d'autre part. Au sujet du facteur g d'une cristallite individuelle, on peut remarquer que d'une manière générale la position x = 0 ($g = g_1$) se trouve repérée par un pic observable pour des angles α compris entre 45° et 90° et que la position x = 1 ($g = g_3$) est repérée par l'extremum positif de la "raie" lorsque α = 0. Il serait donc possible comme cela a été fait dans le cas isotrope, d'établir des abaques permettant d'obtenir les valeurs de g_1 et g_3 ainsi que les largeurs ΔH_1 et ΔH_3 et le coefficient η. Ce coefficient est lié au rapport A/B des extrema principaux de la dérivée de la courbe d'absorption d'unecristallite (2-32) Nous avons dressé ci-dessous un tableau montrant l'altération de "l'asymètrie" A/B que l'on peut mesurer sur les courbes de la figure 2-8 qui ressemblent effectivement à des fonctions du type $\chi'' + \eta\chi'$:

	cristallite individuelle	polycristallin θ = 0,33		
		α = 90°	α = 45°	α = 0°
A/B	1 (η= 0)	0,46	0,91	2,70
	2,55 (η= 1)	1,31	1,32	6,28
	3,91 (η= 2)	2,36	1,70	10,0

Quand au paramètre $\langle \sin^2\theta \rangle$ qui caractérise la dispersion d'orientation des cristallites, il peut être tiré du spectre obtenu à α = Π/4. C'est en effet pour cette position de H_o par rapport à N que la contribution de cette dispersion se fait le plus sentir sur la largeur de raie. Nous avons signalé au § 2.2.3. que pour α = Π/4, la fonction P (x) pouvait être assimilée à une gaussienne de demi-largeur $(\langle \sin^2\theta \rangle /2)^{1/2}$; il est donc possible d'en déduire $\langle \sin^2\theta \rangle$ à partir d'un paramètre de largeur évalué sur une courbe de la figure 2-8 (pour α = 45°) et de la largeur de raie d'une cristallite individuelle.

Par exemple, étudiant la courbe pour α = 45°, η = 0, on peut en déduire par un calcul approximatif simple la valeur de $\langle \sin^2\theta \rangle$.

En effet, intégrant cette courbe par rapport à x, on obtient une courbe

d'absorption qu'on peut assimiler au produit de convolution d'une gaussienne de largeur $\Delta G = 2 (<\sin^2\theta > /2)^{1/2}$ (entre points d'inflexion) par une lorentzienne de largeur $\Delta L = 2 (1 + a/2) /b$ (à mi-hauteur) supposée constante et égale à la largeur de raie d'une cristallite pour $\alpha = \Pi/4$. Appelant Δ la largeur mesurée à mi-hauteur de la courbe intégrée, on trouve :

$$\Delta \simeq 0,585 \quad \text{et} \quad \Delta L \simeq 0,19$$

on en déduit (2-33)

$$\Delta' G \simeq 0,556 \text{ (à mi-hauteur)},$$

d'où

$$\Delta G = \Delta' G / \sqrt{2 \log 2} = 0,472$$

et

$$< \sin^2 \theta > \simeq 0,11$$

soit une erreur de 10 % par excès.

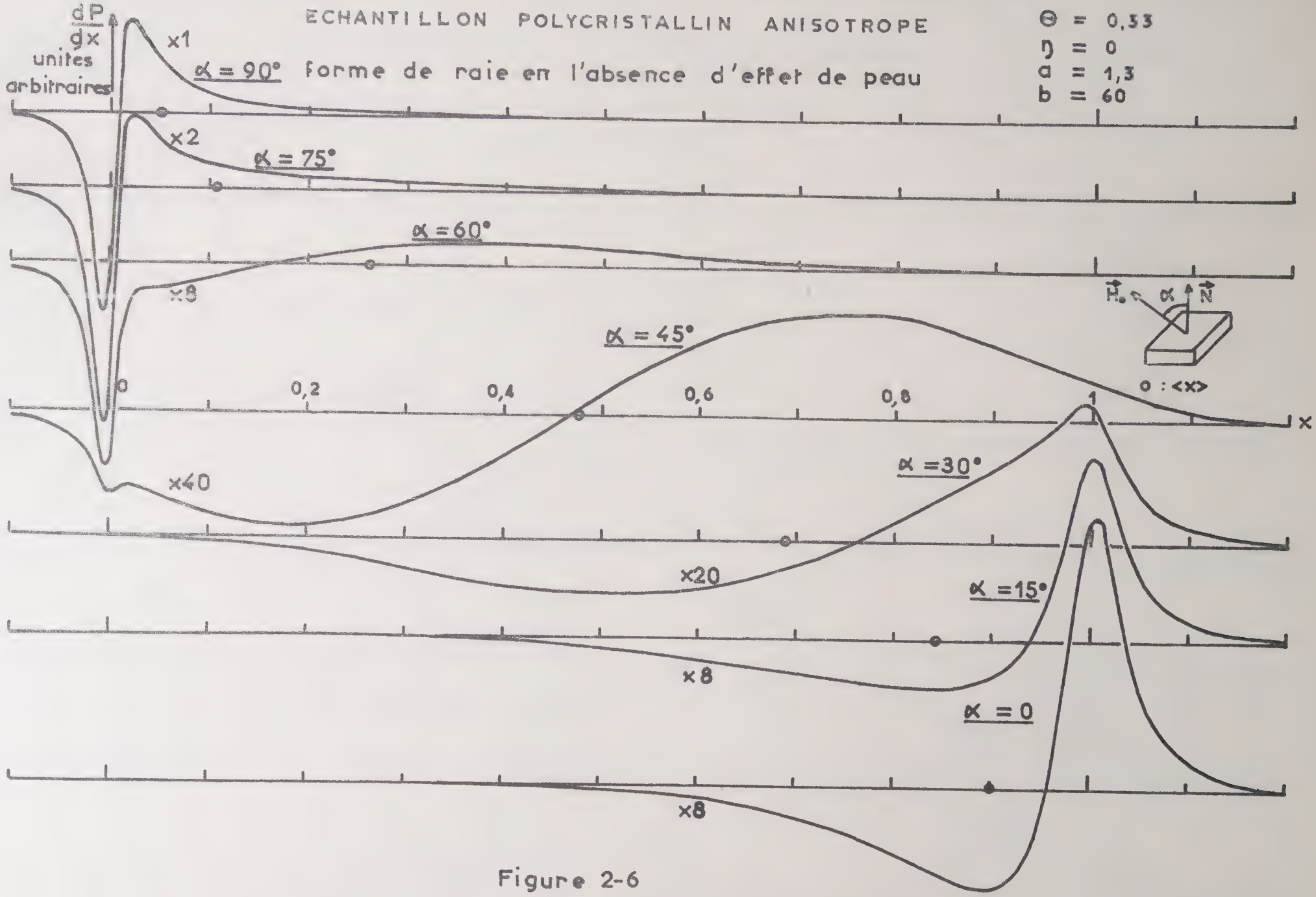

ECHANTILLON POLYCRISTALLIN ANISOTROPE
Θ = 0,33
η = 0
a = 1,3
b = 60
dP/dx unités arbitraires
x1
α = 90° forme de raie en l'absence d'effet de peau
x2
α = 75°
α = 60°
x8
α = 45°
x40
α = 30°
x20
α = 15°
x8
α = 0
x8
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
x
o : <x>
H
N

Figure 2-6

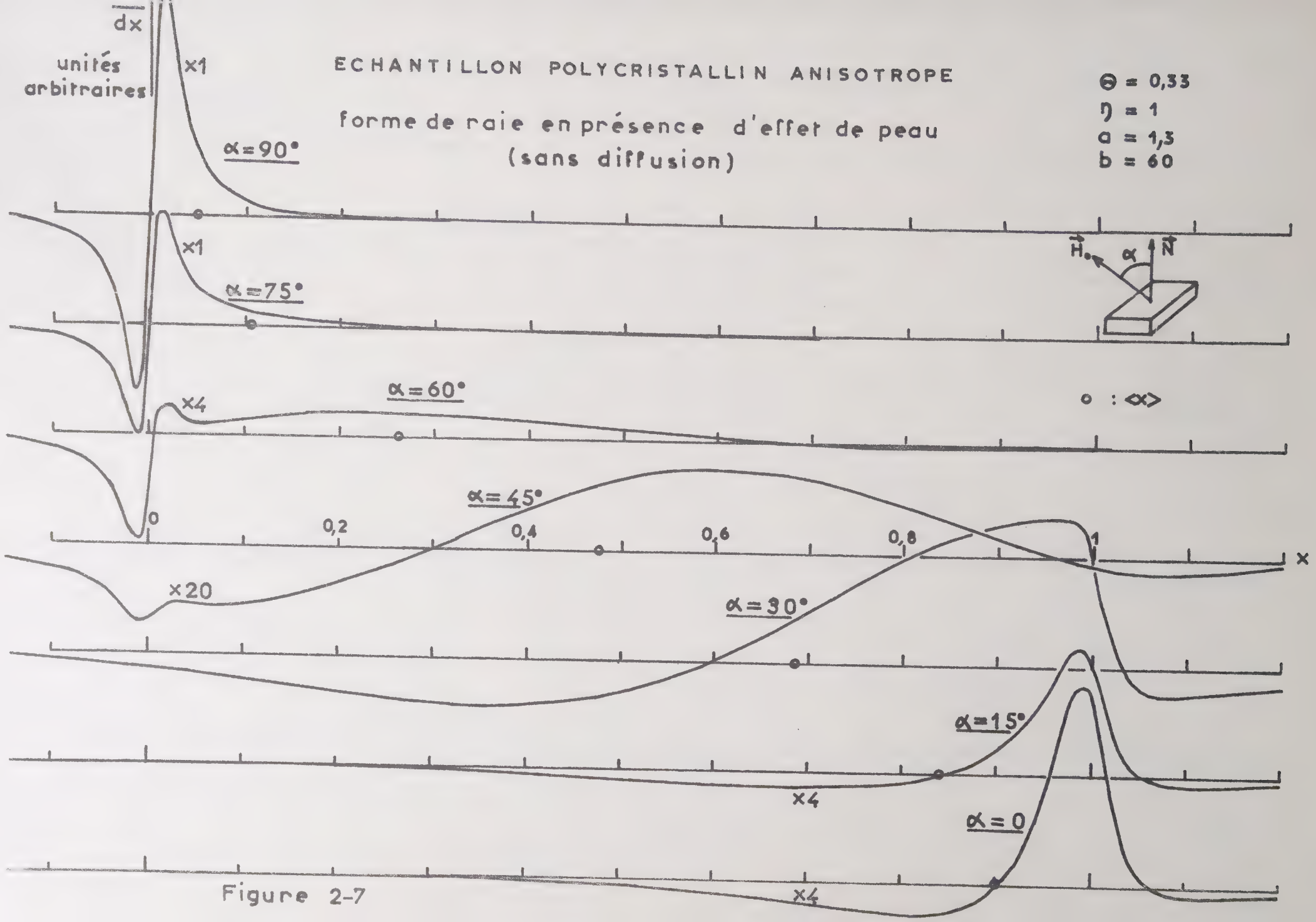

dx
unités arbitraires
ECHANTILLON POLYCRISTALLIN ANISOTROPE
forme de raie en présence d'effet de peau
(sans diffusion)
Θ = 0,33
η = 1
a = 1,3
b = 60
α=90°
α=75°
α=60°
α=45°
α=30°
α=15°
α=0
×1
×4
×20
o : <α>
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
x
H
N
α

Figure 2-7

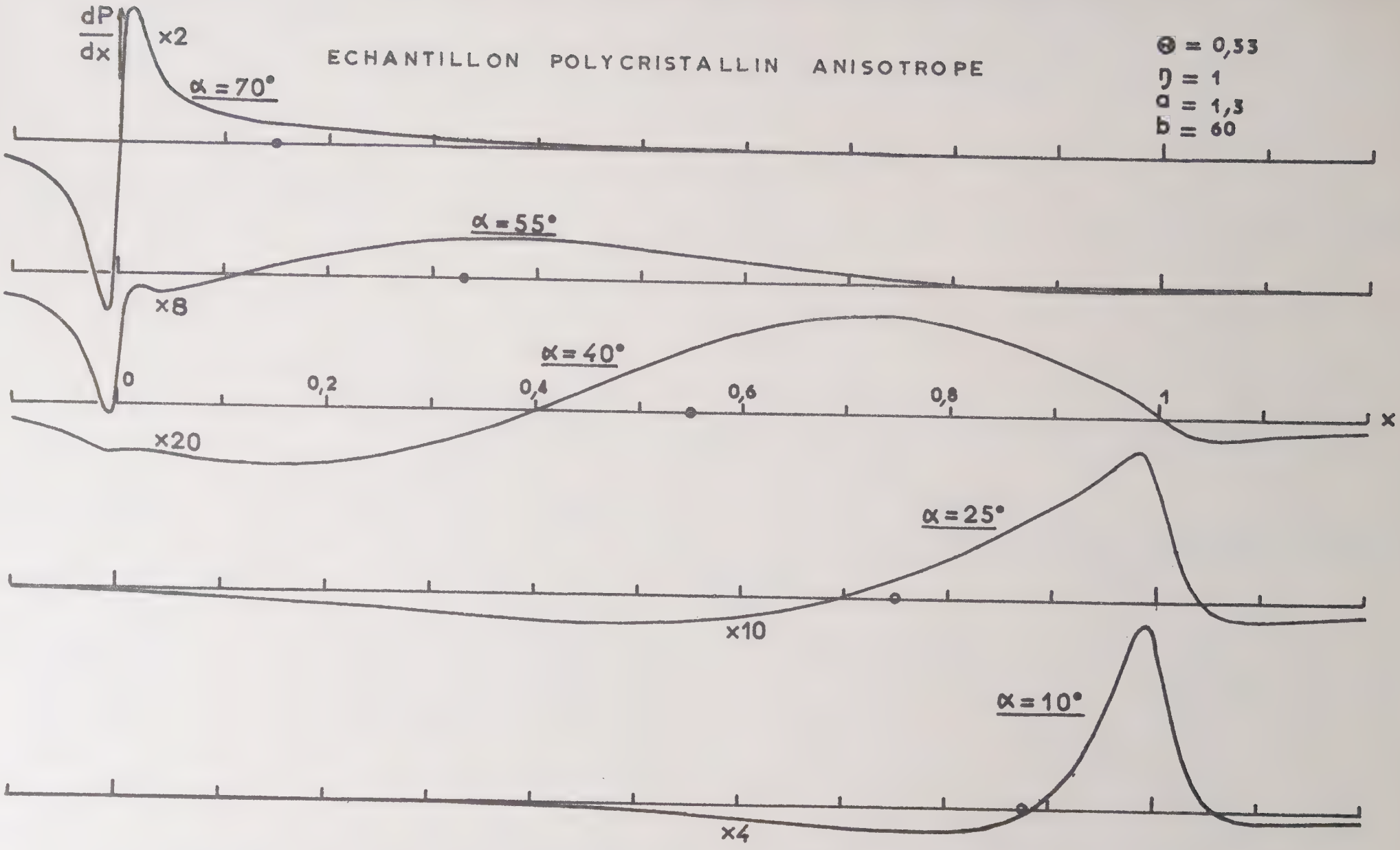


Figure 2-7 bis

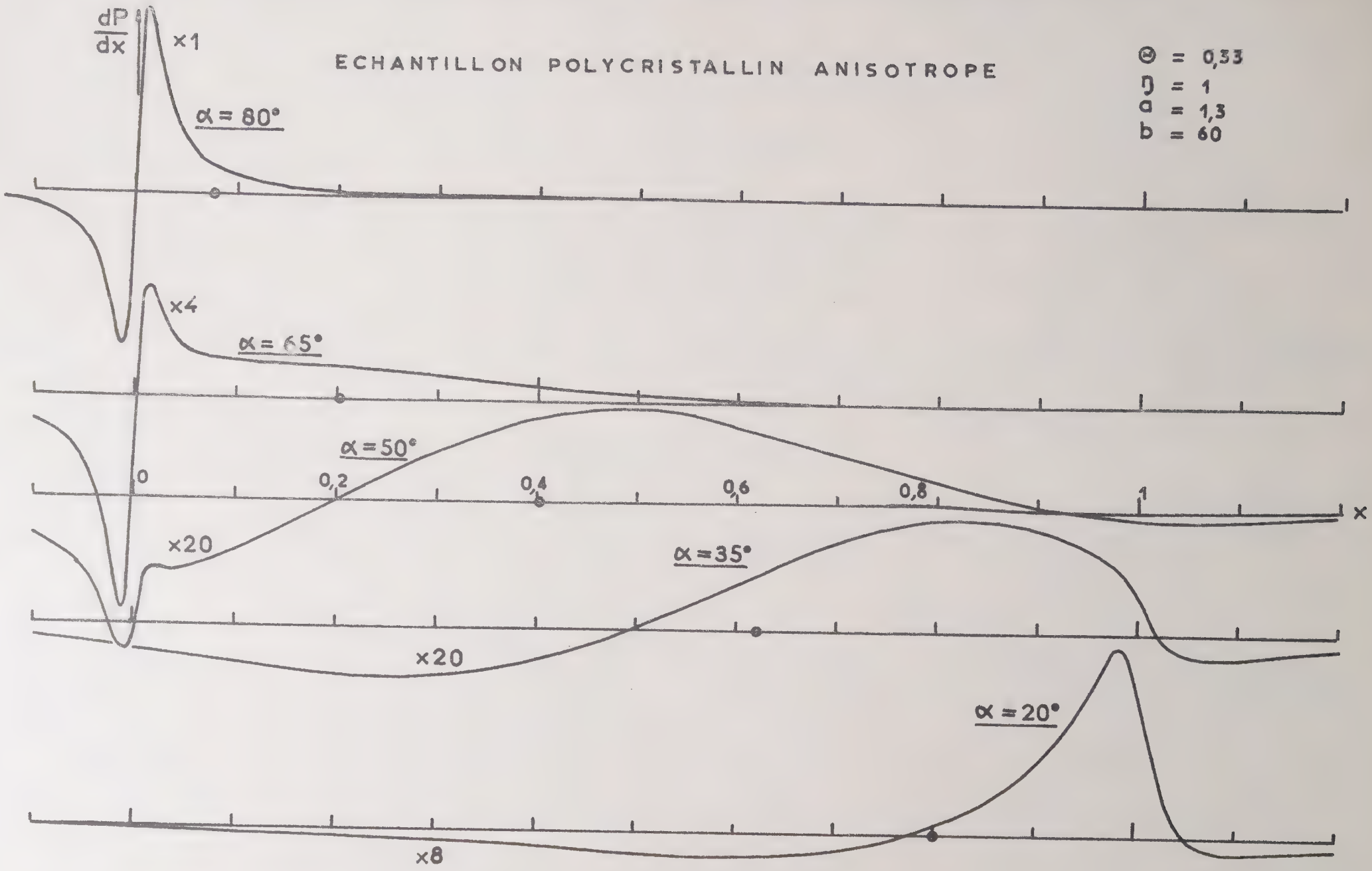


Figure 2-7 ter

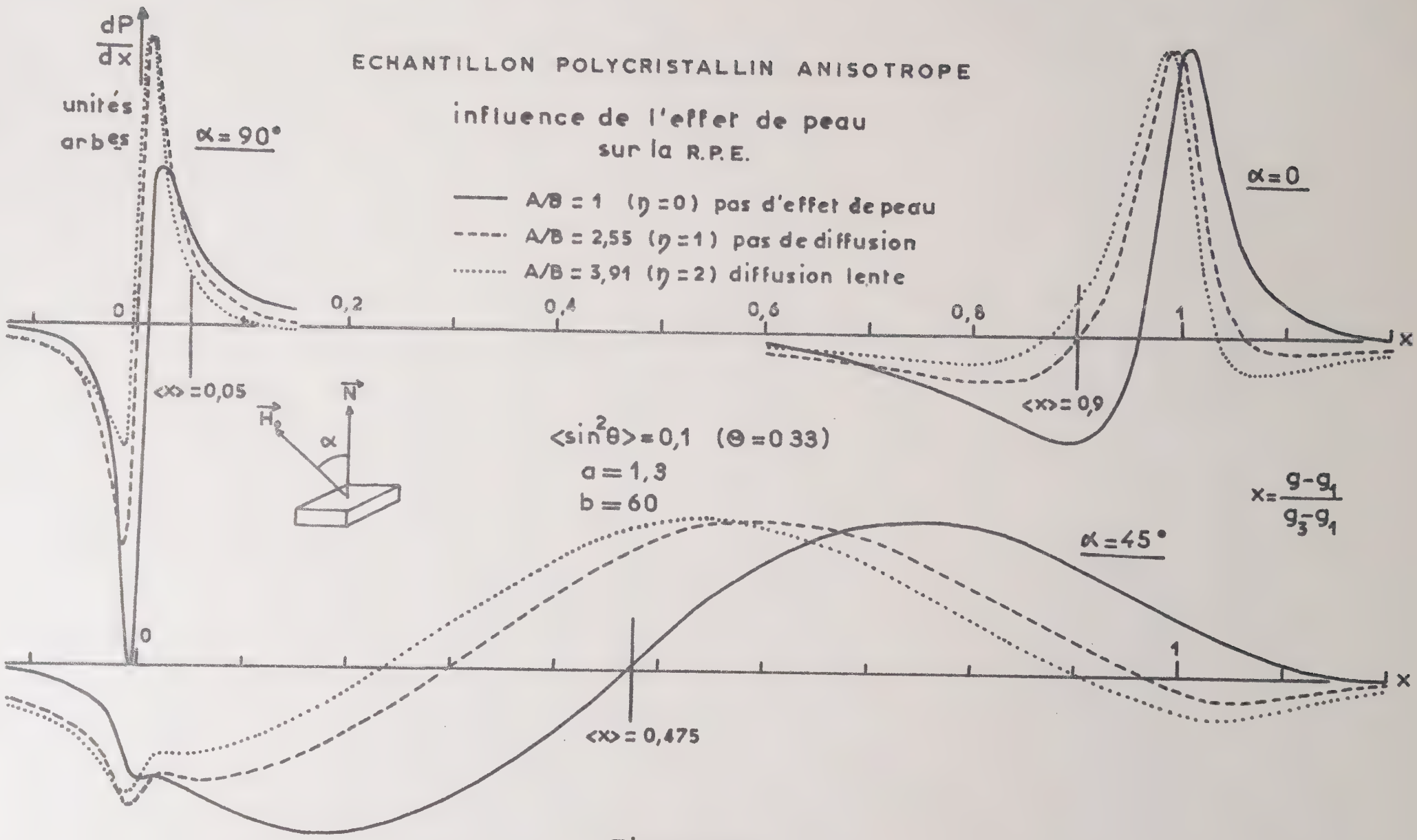

ECHANTILLON POLYCRISTALLIN ANISOTROPE
influence de l'effet de peau
sur la R.P.E.
dP/dx
unités arbes
α = 90°
α = 0
A/B = 1 (η = 0) pas d'effet de peau
A/B = 2,55 (η = 1) pas de diffusion
A/B = 3,91 (η = 2) diffusion lente
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
x
<x> = 0,05
<x> = 0,9
N
H
α
<sin²θ> = 0,1 (Θ = 0 33)
a = 1,3
b = 60
x = (g - g1)/(g3 - g1)
α = 45°
<x> = 0,475

Figure 2-8

ANNEXE 2 - 1

R.P.E. DANS UN CRISTAL ANISOTROPE A SYMETRIE AXIALE

Le champ magnétique statique $\vec{H}_o$ est appliqué dans le plan xy et fait un angle α' avec l'axe de symétrie Oz. Le champ alternatif $\vec{H}_1$, polarisé linéairement, fait un angle η_1 avec l'axe Oy et sa projection $\vec{h}_1$ dans le plan xz fait un angle α'' avec l'axe Oz (figure 2-9).

L'Halmiltonien Zeeman est :

$$H = \beta\ (\vec{H}_o + \vec{H}_1).\ \overline{\overline{g}}.\ \vec{S}$$

où :

$$\overline{\overline{g}} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_1 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} \quad , \quad \vec{H}_o = \begin{pmatrix} H_o \sin \alpha' \\ 0 \\ H_o \cos \alpha' \end{pmatrix} \quad , \quad \vec{H}_1 = \begin{pmatrix} H_1 \cos \omega t \sin \eta_1 \sin \alpha'' \\ H_1 \cos \omega t \cos \eta_1 \\ H_1 \cos \omega t \sin \eta_1 \cos \alpha'' \end{pmatrix}$$

Cherchons une transformation rendant diagonale la partie statique :

$$H_o = \beta\ H_o\ (g_1 \cos \alpha'.\ \sigma_x + g_3 \cos \alpha'.\ \sigma_z) = \beta\ H_o \begin{pmatrix} g_3 \cos \alpha' & g_1 \sin \alpha' \\ g_1 \sin \alpha' & -g_3 \cos \alpha' \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de cet opérateur sont :

$$g = \pm\ (g_3^2 \cos^2 \alpha' + g_1^2 \sin^2 \alpha')^{1/2}$$

d'où la matrice de transformation :

$$R_\zeta = \begin{pmatrix} \cos \zeta/2 & \sin \zeta/2 \\ -\sin \zeta/2 & \cos \zeta/2 \end{pmatrix} = \cos \zeta/2.\ I + i \sin \zeta/2.\ \sigma_y \quad \text{avec} \quad \operatorname{tg} \zeta = \frac{g_1}{g_3} \operatorname{tg} \alpha'.$$

R_ζ correspond à une rotation d'angle ζ autour de l'axe Oy dans l'espace

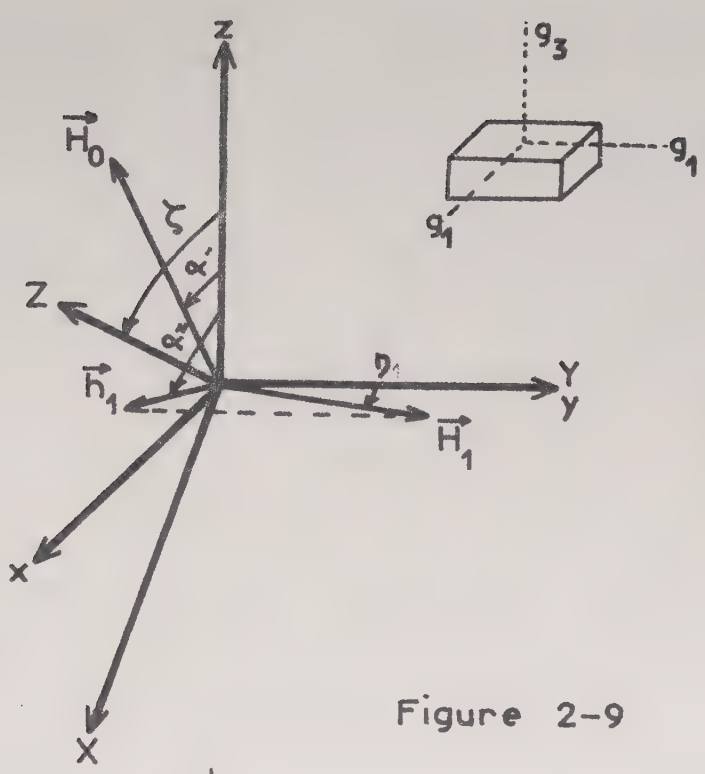


Figure 2-9

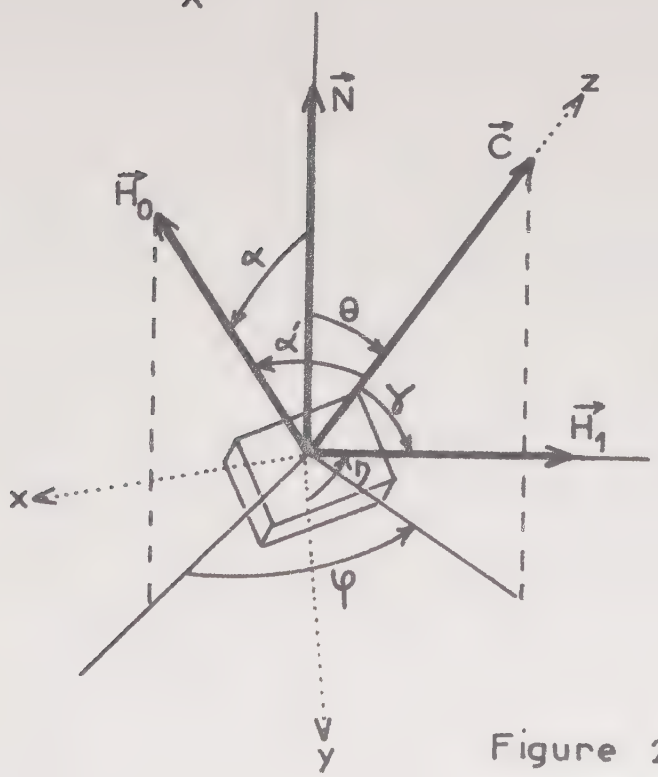


Figure 2-10

réel; dans le nouveau système d'axes, on a donc :

$$H_o = g\beta\, H_o\, \sigma_z$$

D'autre part

$$H_1 = \beta\, H_1 \cos \omega t \begin{pmatrix} g_3 \sin \eta_1 \cos \alpha'' & g_1(\sin \eta_1 \sin \alpha'' - i \cos \eta_1) \\ g_1(\sin \eta_1 \sin \alpha'' + i \cos \eta_1) & -g_3 \sin \eta_1 \cos \alpha'' \end{pmatrix}$$

Effectuant la transformation R_ζ , il vient :

$$H_1 = \beta\, H_1' \cos \omega t \times R \qquad \text{avec :}$$

$$g_3 \sin \eta_1 \cos \alpha'' \cos\zeta + g_1 \sin \eta_1 \sin \alpha'' \sin\zeta = R_{11}$$

$$-g_3 \sin \eta_1 \cos \alpha'' \sin\zeta + g_1 (\sin \eta_1 \sin \alpha'' \cos\zeta - i \cos \eta_1) = R_{12}$$

$$- g_3 \sin \eta_1 \cos \alpha'' \sin\zeta + g_1 (\sin \eta_1 \sin \alpha'' \cos \zeta + i \cos \eta_1) = R_{21}$$

$$- g_3 \sin \eta_1 \cos \alpha'' \cos\zeta - g_1 \sin \eta_1 \sin \alpha'' \sin\zeta = R_{22}$$

$$H_1 = g_+ \beta\, H_1 \cos \omega t.\ \sigma_+ + g_+^* \beta\, H_1 \cos \omega t.\ \sigma_- + g_z \beta\, H_1 \cos \omega t.\ \sigma_z$$

où

$$\sigma_+ = \sigma_x + i\, \sigma_y \qquad \sigma_- = \sigma_x - i\, \sigma_y$$

$$g_+ = \frac{g_1\, g_3}{g} \sin \eta_1 \sin (\alpha'' - \alpha') - i\, g_1 \cos \eta_1$$

$$g_z = \frac{g_1^2}{g} \sin \eta_1 \sin \alpha' \sin \alpha'' + \frac{g_3^2}{g} \sin \eta_1 \cos \alpha' \cos \alpha''$$

Seules σ_+ et σ_- induisent des transitions détectables par résonance magnétique, dont l'intensité est proportionnelle à $|g_+|^2$, soit :

$$|g_+|^2 = \left(\frac{g_1 g_3}{g}\right)^2 \sin^2 \eta_1 \sin^2 (\alpha'' - \alpha') + g_1^2 \cos^2 \eta_1$$

Toutes choses égales par ailleurs, cette intensité sera maximale pour $|\alpha'' - \alpha'| = \Pi/2$, c'est à dire lorsque $\vec{H}_1$ est perpendiculaire à $\vec{H}_o$:

$$|g_+|^2 = \left(\frac{g_1 g_3}{g}\right)^2 \sin^2 \eta_1 + g_1^2 \cos^2 \eta_1$$

B.Bleaney Phil. Mag. 42 , 441 (1951) et Proc. Phys. Soc. London A75 , 621 (1960)

Pake Paramagnetic resonance p65-75. Benjamin, New York (1962)

ANNEXE 2 - 2

DENSITE DE PROBABILITE DU FACTEUR g DANS UN ECHANTILLON POLYCRISTALLIN

I. Cas isotrope

Considérons un échantillon formé de cristallites orientées complétement au hasard et dont le tenseur $\overline{\overline{g}}$ est à symétrie axiale (valeurs principales g_1 et g_3). La densité de probabilité de l'angle θ entre l'axe c d'une cristallite et la normale N au plan de référence de l'échantillon est :

$$P(\theta) = \sin\theta \qquad \text{(Cf. § 2.2)}$$

D'autre part, supposant le champ magnétique statique $\vec{H}_o$ appliqué parallélement à $\vec{N}$, il vient :

$$g = g_1 + (g_3 - g_1)\cos^2\theta \quad \text{soit } x = \cos^2\theta = g(\theta) \quad 0 \leq \theta \leq \Pi/2$$

or
$$\begin{cases} P(x) = \dfrac{1}{|g'(\theta)|} P(\theta) \\ \\ \theta = g^{-1}(x) \end{cases} \qquad \text{(2 - 35) (Cf. réf. 2 - 25)}$$

puisque $g(\theta)$ est uniforme, d'où $P(x) = \dfrac{1}{2\cos\theta \sin\theta} \sin\theta = \dfrac{1}{2\sqrt{x}}$

C'est le cas classique envisagé par de nombreux auteurs. On a :

$$\langle x \rangle = 1/3$$

II. Cas du pyrocarbone : échantillon anisotrope

Le champ magnétqiue statique $\vec{H}_o$ se déplace dans un plan contenant $\vec{N}$. Posant :

$$(\vec{N}, \vec{H}_o) = \alpha,\ (\vec{N}, \vec{c}) = \theta,\ (\vec{H}_o, \vec{c}) = \alpha' \text{ (fig.2-10)}$$

le facteur g d'une cristallite est :

$$g = g_1 + (g_3 - g_1) \cos^2 \alpha'.$$

On a :

$$\cos \alpha' = \frac{\vec{H}_o . \vec{c}}{|\vec{H}_o||\vec{c}|} = (\sin\alpha \ 0 \ \cos\alpha) \begin{vmatrix} \sin\theta \cos\phi \\ \sin\alpha \\ \cos\theta \end{vmatrix} = \sin\alpha \sin\theta \cos\phi + \cos\alpha \cos\theta$$

d'où la variable réduite :

$$x = \frac{g - g_1}{g_3 - g_1} = \cos^2 \alpha' = (\cos\alpha \cos\theta + \sin\alpha \sin\theta \cos\phi)^2 = g(\theta,\phi)$$

Connaissant les densités des variables θ et ϕ, soit (cf. § 2.2.) :

$$P(\theta) = e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta \quad 0 \leq \theta \leq \Pi/2 \quad \text{(fonctions non}$$

$$P(\phi) = 1 \qquad\qquad 0 \leq \phi \leq \Pi \qquad \text{normalisées)}$$

il s'agit de déterminer la densité P (x) de la variable x.
Avant d'aborder le cas général, envisageons deux cas particuliers :

1) $\alpha = 0$

On a : $x = \cos^2\theta = g(\theta)$; d'après le théorème (2-35), il vient :

$$P(x) = \frac{1}{2 \cos\theta \sin\theta} e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta$$

avec

$$\theta = \text{Arc cos } \sqrt{x},$$

d'où

$$P(x) = \frac{1}{2\sqrt{x}} e^{-\frac{(\text{Arc cos } \sqrt{x})^2}{\Theta^2}} \quad \text{(fonction non normalisée).}$$

2) $\alpha = \Pi/2$

On a : $x = \sin^2 \theta \cos^2 \phi = g(\theta,\phi)$; $P(x)$ est donnée par le théorème (cf. réf. 2-25) :

$$P(x)\,dx = \iint_{\Delta D(\theta,\phi)} P(\theta,\phi)\,d\theta\,d\phi \qquad (2\text{-}36)$$

où le domaine $\Delta D(\theta,\phi)$ est défini par $x \leq g(\theta,\phi) \leq x + dx$,
et $P(\theta,\phi) = P(\theta).P(\phi)$ (indépendance des variables θ et ϕ).

Posant :

$\phi' = \Pi/2 - \phi$, il vient $x = \sin^2 \theta \sin^2 \phi' = g'(\theta,\phi')$.

Etant donnée la symétrie du problème, $0 \leq \phi' \leq \Pi/2$, donc :

$$\theta(\phi', x) = \text{Arc sin}\,\frac{\sqrt{x}}{\sin\phi'} \qquad \phi'(\theta, x) = \text{Arc sin}\,\frac{\sqrt{x}}{\sin\theta}$$

d'où

$$P(x)\,dx = \int_{\theta(\Pi/2,x)}^{\Pi/2} \int_{\phi'(\theta,x)}^{\phi'(\theta,x+dx)} e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta\,d\phi'\,d\theta = \int_{\text{Arc sin}\sqrt{x}}^{\Pi/2} \frac{d\phi'}{dx}dx\; e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta\,d\theta$$

soit

$$P(x) = \int_{\text{Arc sin}\sqrt{x}}^{\Pi/2} \frac{e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta}{2\sqrt{x}\sqrt{\sin^2\theta - x}}\,d\theta$$

3) αquelconque

$x = (\cos\alpha\cos\theta + \sin\alpha\sin\theta\sin\phi')^2 = g'(\theta,\phi')$;

$-\Pi/2 \leq \phi' \leq \Pi/2$, $0 \leq \theta \leq \Pi/2$

ce qui peut s'écrire :

$$\sin \phi'_1 = \frac{\sqrt{x} - \cos\alpha \cos\theta}{\sin\alpha \sin\theta} \qquad \sin \phi'_2 = -\frac{\sqrt{x} + \cos\alpha \cos\theta}{\sin\alpha \sin\theta}$$

On a, d'après (2-36) :

$$P(x)\,dx = \iint_{\Delta D(\theta,\phi'_1)} P(\theta)\,P(\phi'_1)\,d\theta\,d\phi'_1 + \iint_{\Delta D(\theta,\phi'_2)} P(\theta)\,P(\phi'_2)\,d\theta\,d\phi'_2$$

$$= \int_{\theta_1}^{\theta'_1} \left(\frac{d\phi'_1}{dx}\right) dx\, e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta\, d\theta + \int_{\theta_2}^{\theta'_2} \left(\frac{d\phi'_2}{dx}\right) dx\, e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin\theta\, d\theta$$

L'étude des fonctions : $\phi'_1 = f_1(\theta,x)$ et $\phi'_2 = f_2(\theta,x)$ montre que :

f_1 est définie pour : $|\alpha - \text{Arc cos}\sqrt{x}| \leq \theta \leq \alpha + \text{Arc cos}\sqrt{x}$

f_2 est définie pour : $\theta \geq \Pi - (\alpha + \text{Arc cos}\sqrt{x})$

ce qui donne (figure 2-11) :

$$\theta_1 = |\alpha - \text{Arc cos}\sqrt{x}|, \theta'_1 = \text{Min}(\alpha + \text{Arc cos}\sqrt{x}, \Pi/2)$$

$$\theta_2 = \text{Min}(\Pi - \alpha - \text{Arc cos}\sqrt{x}, \frac{\Pi}{2}), \theta'_2 = \Pi/2$$

d'autre part

$$\frac{dx}{d\phi'} = 2(\cos\alpha\cos\theta + \sin\alpha \sin\theta \sin\phi')\sin\alpha \sin\theta \cos\phi'$$

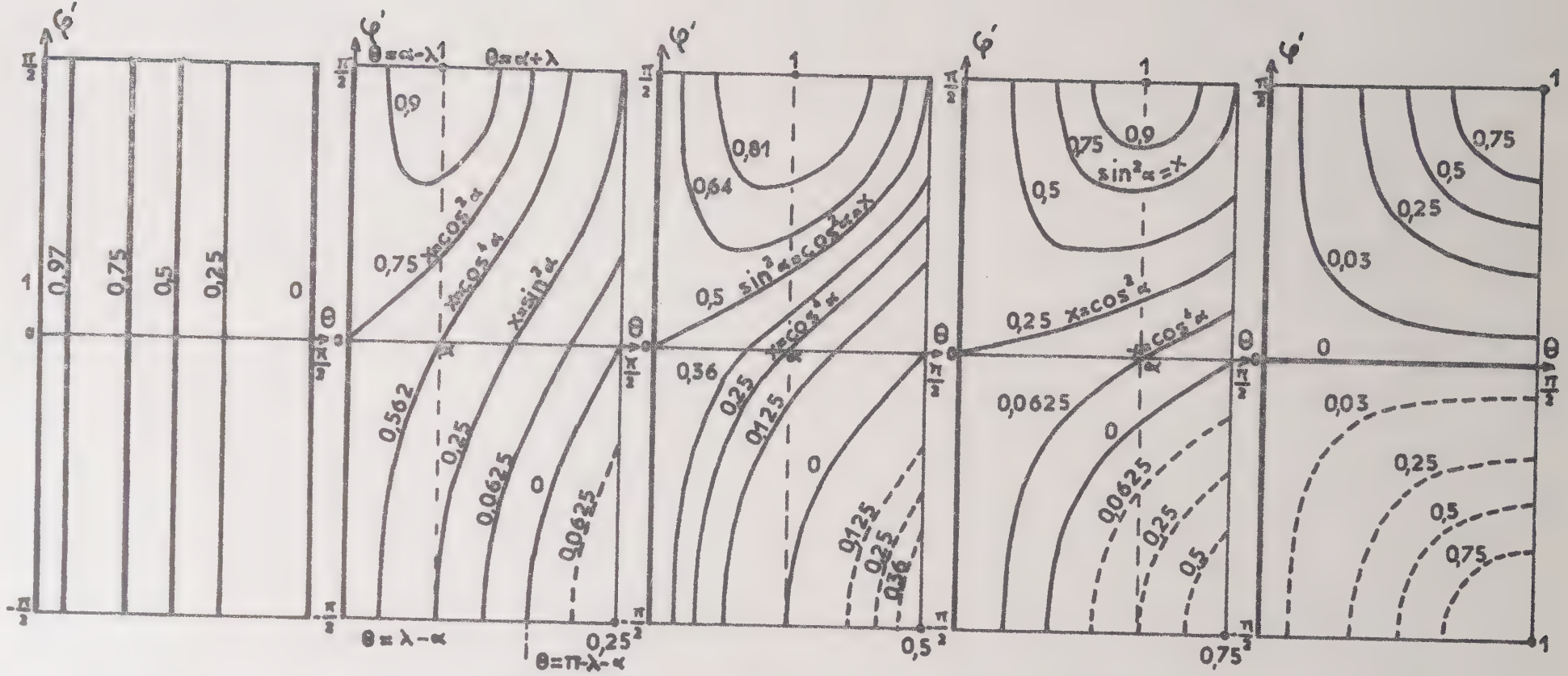
d'où

$$\frac{d\phi'_1}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{x}\sin\alpha\sin\theta\cos\phi'}, \frac{d\phi'_2}{dx} = -\frac{1}{2\sqrt{x}\sin\alpha\sin\theta\cos\phi'}$$

finalement :

$$P(x) = \int_{|\alpha - \text{Arc cos } \sqrt{x}|}^{\text{Min } (\alpha + \text{Arc cos } \sqrt{x},\ \Pi/2)} \frac{e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin \theta \, d\theta}{2\sqrt{x}\left[\sin^2 \alpha \sin^2 \theta - (\sqrt{x} - \cos \alpha \cos \theta)^2\right]^{1/2}}$$

$$- \int_{\text{Min } (\Pi - \alpha - \text{Arc cos } \sqrt{x},\ \Pi/2)}^{\Pi/2} \frac{e^{-(\theta/\Theta)^2} \sin \theta \, d\theta}{2\sqrt{x}\left[\sin^2 \alpha \sin^2 \theta - (\sqrt{x} + \cos \alpha \cos \theta)^2\right]^{1/2}}$$



COURBES $(\cos\alpha\cos\theta + \sin\alpha\sin\theta\sin\varphi')^2 = x$ POUR QUELQUES VALEURS DE α

Figure 2-11

—— φ_1'

---- φ_2'

$\lambda = \text{Arc}\cos\sqrt{x}$

ANNEXE 2 - 3

PROPAGATION D'UNE ONDE PLANE DANS UN MILIEU ANISOTROPE.

Considérons un échantillon plan infini repéré par les axes OZYZ (figure 2-5) et soumis à une onde électromagnétique plane se propageant suivant OZ.

Au point O, on a par hypothèse :

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} H_1 \cos t \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ E_Y \\ 0 \end{pmatrix}$$

D'autre part, le tenseur de conductivité $\overline{\overline{\sigma}}$ est à symétrie axiale :

$$\overline{\overline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_X & & 0 \\ & \sigma_X & \\ 0 & & \sigma_Z \end{pmatrix}$$

Utilisant les équations de Maxwell :

$$\vec{Rot}\ \vec{H} = \vec{J} = \overline{\overline{\sigma}}.\ \vec{E}$$

$$\vec{Rot}\ \vec{E} = -\mu_o \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

il vient ($\vec{i}$ et $\vec{j}$ étant les vecteurs unitaires suivant les axes OX et OY) :

$$\vec{Rot}\ \vec{H} = \frac{\partial H_X}{\partial Z}\vec{j} = \sigma_X E_Y \vec{j} \quad \text{donc} \quad \vec{Rot}\ \vec{Rot}\ \vec{H} = -\frac{\partial^2 H_X}{\partial Z^2}\vec{i} = -\sigma_X \frac{\partial E_Y}{\partial Z}\vec{i}$$

or

$$\vec{Rot}\ \vec{E} = -\frac{\partial E_Y}{\partial Z}\vec{i} = -\mu_o \frac{\partial H_X}{\partial t}\vec{i} \quad \text{d'où} \quad \frac{\partial^2 H_X}{\partial Z^2} = \sigma_X \mu_o \frac{\partial H_X}{\partial t}$$

Nous cherchons une solution de la forme $H_X = H_1 e^{i\omega t - kZ} + cc$ (k> o),

d'où l'équation $k^2 = i \omega \sigma_x \mu_o$ qui donne :

$$k = \frac{1 + i}{\delta} \qquad \text{avec} \qquad \delta = \left[\frac{2}{\omega \mu_o \sigma_x} \right]^{1/2}$$

A.R. Saha, P.K. Banerjee, A.K. Das Proc. IEEE 60 N°1 , 140 (1972)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

2-1 Les carbones, Tome II, Ch.XXV . Masson, Paris (1965)

2-2 Les Carbones, Tome I , CH.VIII-E Masson, Paris (1965)

2-3 G.WAGONER Proceedings 4th Carbon conference, Buffalo. p.197 (1960)

2-4 G.ALQUIE, A.KREISLER C.R. Acad. Sci. Paris 273, B 635 (1971)

2-5 M.CERUTTI Thèse, Besançon (1968) C.N.R.S. AO 1901

2-6 B.BLEANEY Proc. Phys. Soc. A63 , 407 (1950)

2-7 N.BLOEMBERGEN, T.J.ROWLAND Acta Metal 1 , 731 (1953)

2-8 R.H.SANDS Phys. Rev. 99 , 1222 (1955)

2-9 J.W.SEARL Proc. Phys. Soc A74 , 491 (1959)

2-10 F.K.KNEUBUHL J. Chem. Phys. 33 , 1074 (1960)

2-11 B.BLEANEY Proc. Phys. Soc. A75 , 621 (1960)

2-12 J.W.SEARL, R.C.SMITH, S.J.WYARD Proc. Phys. Soc A78 , 1174 (1961)

2-13 A.K.CHIRKOV, A.A.KOKIN Sov. Phys. J.E.T.P. 12 N°5 , 964 (1961)

2-14 Y.S.LEBEDEV, D.M.CHERNIKOVA, N.N.TIKHOMIROVA, Zh. strukt. khimii 2 N°6 , 690 (1961)

2-15 J.A.IBERS, J.D.SWALEN Phys. Rev. 127 N°6 , 1914 (1962)

2-16 T.VANNGARD, R.AASA Paramagnetic Resonance (W.Low.Ed.)Academic Press (1963)

2-17 Y.S.LEBEDEV Zh. strukt khimii 4 , 19 (1963)

2-18 P.RIGNY, P.PLURIEN J. Phys. Chem. of solids 28 N°12, 2589 (1967)

2-19 P.DELHAES, A.MARCHAND Carbon 6 , 257 (1968)

2-20 P.DELHAES Carbon 6 , 925 (1968)

2-21 R.O.DOWSING, O.J.E.INGRAM J. Mag. Res 1, 517 (1969)

2-22 J.F.BAUGHER et coll. J. Mag. Res 3 , 415 (1970)

2-23 Y.KOCHATOFF et coll. J. Chim. Phys. et Chim. Biol. 146 , 1084 (1971)

2-24 G.W.CANTERS, C.S.JOHNSON J. Mag. Res 6 , 1 (1971)

2-25 A.PAPOULIS Probability, Random variables and stochastic processes Mac Graw Hill (1965)

2-26 L.S.SINGER, G.WAGONER J. of. Chem. Phys. 37 , 1812 (1962)

2-27 G.WAGONER Phys. Rev. 118 , 647 (1960)

2-28 J.H. VAN VLECK Phys. Rev. 74 , 1168 (1948)

2-29 P.DELHAES C.R. Acad. Sci. Paris 265 , B 575 (1967)

2-30 Y. YAFET Solid state Physics Vol 14 , 67 (1963)

2-31 H.KODERA J. Phys. Soc. Japan 28 , 89 (1970)

2-32 M.PETER et coll. Phys. Rev. 126. 1395 (1962)

2-33 G.ALQUIE Thèse 3è Cycle, Paris (1967)

CHAPITRE III

R.P.E. DANS DES PYROCARBONES : ETUDE EXPERIMENTALE

3.1. INTRODUCTION

3.1.1. Position de notre étude par rapport aux études antérieures

Les premières études de R.P.E. sur des pyrocarbones ont été réalisées par G.WAGONER (3-1) qui a montré que les variations du facteur g et de la susceptibilité paramagnétique entre la température ambiante et celle de l'azote liquide avaient la même allure et signalé que l'anisotropie du facteur g était supérieure à celle du monocristal.
D'autres travaux ont succédé (3-2 à 3-6), dont le principal est celui de M.CERUTTI qui a étudié entre 100 K et 700 K un pyrocarbone déposé à 2100°C et recuit à diverses températures ainsi qu'un pyrographite. Ses mesures ont porté principalement :

- sur l'anisotropie $A_c = g_3 - g_1$ du facteur g des cristallites. Il a été montré que dans l'intervalle de températures exploré, l'anisotropie A_c suivait une loi parallèle à celle du diamagnétisme χ_d (3-7) et que g_1 était indépendant de la température. Cette loi est de la forme :

$$A_c = g_\infty + g_0 (1 - e^{-\theta_0/T}) \qquad (3\text{-}1)$$

où T est la température de mesure.

- sur le paramètre $\langle \sin^2 \theta \rangle$ qui mesure la désorientation moyenne des cristallites par rapport au plan de dépôt. Dans le même intervalle de températures, ce paramètre peut être considéré comme constant.

- sur la susceptibilité paramagnétique χ_p. Il a été vérifié que la relation établie théoriquement par J.W. MAC CLURE (3-8) et qui relie χ_d, χ_p et A_c mettait en jeu des paramètres voisins de ceux du graphite monocristallin et que les variations de χ_p avec la température de mesure suivaient une loi théorique valable dans le cas d'un gaz d'électrons bidimensionnel.
Il est également fait mention dans ce travail de la réduction de l'effet de la dispersion des orientations des cristallites sur la largeur de rai

en raison du mouvement des porteurs de charge.

Nous ne saurions également passer sous silence quelques études sur des substances différentes mais ayant certains caractères en commun avec les pyrocarbones, et auxquelles nous nous sommes déjà référés.
L.S. SINGER et G. WAGONER (3-9) ont étudié des graphites polycristallins isotropes obtenus en taitant un "lampblack" au dessus de 2500°C. Ils ont montré que la R.P.E. entre 100 K et 1000 K était due aux porteurs de charge mobiles et que la susceptibilité χ_p suivait en fonction de la température une loi théorique prévue par W.J. MAC CLURE. Ces auteurs ont également mis en évidence l'effet de rétrécissement par le mouvement dans ces matériaux et montré que la résonance avait lieu pour $g = \frac{1}{3}(2\,g_1 + g_3)$ où g_1 et g_3 sont les composantes du tenseur g d'une cristallite. La loi de variation de g avec la température a la même forme que celle du $\langle g \rangle$ du graphite monocristallin mais avec des valeurs systématiquement plus faibles, phénomène que ces auteurs attribuent à l'altération de la structure de bandes ou (et) à un déplacement du niveau de Fermi.
P. DELHAES et A. MARCHAND (3-10) et P. DELHAES (3-11) ont étudié la R.P.E. à la température ambiante sur des paillettes de graphite naturel dispersées dans de la paraffine et calculé la forme de raie résultante. Un bon accord est obtenu avec l'expérience qui montre que le facteur g mesuré n'est pas le facteur g moyen du monocristal mais une valeur voisine de g_1, qui est le facteur g du monocristal lorsque le champ magnétique H_0 est parallèle au plan défini par les axes cristallographites a et b. Utilisant des paillettes de granulométries diverses, l'influence l'effet de peau sur la symétrie des raies à pu être étudiée.

Les études que nous avons entreprises sont en quelque sorte le prolongement de celles de M. CERUTTI. Elles avaient au départ pour but d'étendre le domaine des mesures sur le pyrocarbone déposé à 2100°C vers les basses températures. Ayant mis en évidence une anomalie du comportement de A_c vis à vis de la loi (3-1), nous avons voulu vérifier si ce phénomène était spécifique à la cristallite de pyrocarbone ou s'il s'agissait également d'une propriété du monocristal de graphite. Ce qui nous a amenés à étudier des matériaux dont la structure se rapprochait de plus en plus de celle du monocristal : pyrocarbones recuits à haute température, pyrographites comprimés à haute température, graphite naturel en paillettes(3-42)

Nous avons également été amenés à nous intéresser à la largeur de raie dont l'anisotropie est étroitement liée à celle du facteur g, et où l'on retrouve effectivement les traces de l'anomalie de A_c aux basses températures. D'autre part, l'étude de la forme de raie nous a permis de développer certains aspects du phénomène de rétrécissement par le mouvement. L'existence de cet effet a une grande importance pratique car elle conduit à une simplification considérable de la forme des spectres par rapport aux formes obtenues lors de l'étude préliminaire du chapitre précédent. On peut même affirmer que c'est grâce au petit nombre des paramètres caractérisant la forme des spectres rétrécis par effet de mouvement que l'on peut séparer d'une manière simple les grandeurs propres à la cristallite individuelle (facteur g, temps de relaxation spin-spin etc...) des grandeurs qui caractérisent la nature polycristalline de ces matériaux ($< \sin^2 \theta >$, dimensions des cristallites etc).

3.1.2. Les échantillons.

Le matériau de base de notre étude est un pyrocarbone fourni par la Société Le Carbone Lorraine. C'est un pyrocarbone de méthane dilué dans l'hydrogène, déposé à 2100 ± 50°C sur un support graphitique et purifié sous atmosphère de chlore à la même température. Il se présente sous la forme de plaques d'épaisseur voisine du mm, dont la surface opposée au plan de dépôt est parsemée de petits "dômes" dont le diamètre est de quelques dixièmes de mm et qui sont les terminaisons des cônes de croissance. La surface est beaucoup moins granuleuse du côté du plan de dépôt ; aussi est-ce de préférence au voisinage de cette surface que nous avons prélevé nos échantillons. Le prélèvement s'opère aisément avec une lame de rasoir grâce à la grande facilité de clivage du matériau. Des échantillons de quelques dixièmes de mm d'épaisseur sont ainsi obtenus.

Les échantillons recuits ont été préparés au Centre de Recherches Paul Pascal du C.N.R.S. . Le traitement a été effectué pendant 3 heures sous atmosphère d'argon à des températures comprises entre 2300°C et 2900°C. Leurs propriétés électroniques et structurales ont fait par ailleurs l'objet de nombreuses études : diffraction des rayons X (3-12, 3-13), susceptibilité diamagnétique (3-14), résistivité et propriétés galvanomagnétiques (3-15).

Le Pyrographite Comprimé Carbone Lorraine (P.G.C.C.L.) est préparé à partir du pyrocarbone déposé à 2100°C. Après un chauffage jusqu'à 2900°C dans une matrice de graphite, une force de compression de 200 kgf/cm^2 est appliquée dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt pendant 15 mn environ (3-16). L'examen du produit obtenu montre la présence d'une "texture mosaïque" suivant les plans perpendiculaires à l'axe c, la texture en cônes du produit de départ ayant complètement disparu. La densité apparente d'une part et le paramètre cristallographite c/2 d'autre part sont voisins de ceux du monocristal.

De technologie beaucoup plus récente, le Highly Oriented Pyrolitic Graphite (H.O.P.G.) de l'Union Garbide Corporation est fabriqué suivant le même principe que le P.G.C.C.L. . Il présente également une structure en mosaïque (orientation aléatoire des axes a des cristallites), mais les cristallites sont mieux orientées en ce qui concerne les directions des axes c (3-17).

Le graphite naturel que nous avons également étudié est un graphite de Madagascar en paillettes purifié sous atmosphère de chlore. Chaque paillette (de quelques dixièmes de mm^2 de surface et de quelques dizaines de microns d'épaisseur) peut être assimilée à un monocristal.

Nous avons rassemblé dans le tableau 3-1 quelques données relatives à ces échantillons. Elles sont tirées des références 3-12 à 3-20. Les références indiquées directement dans ce tableau se rapportent soit à des échantillons de même provenance que les nôtres (3-19), soit à des matériaux de fabrication américaine possédant des propriétés similaires (3-20).

3.2. ASPECTS EXPERIMENTAUX DE LA R.P.E. DANS LES PYROCARBONES : UN EXEMPLE.

3.2.1. Forme de raie.

Avant d'exposer l'ensemble de nos résultats, nous allons considérer sur un cas particulier les divers aspects expérimentaux de la R.P.E. dans les pyrocarbones afin de justifier les méthodes de dépouillement des spectres que nous avons utilisées. Nous prendrons comme exemple le série des spectres des figures 3-1 et 3-1 bis enregistrés à 4,22 K sur un échantillon de pyrocarbone déposé à 2100°C (échantillon N°7 : 0,355 X 5,0 X 3,7 mm^3). Ces spectres sont les dérivées par rapport au champ magnétique statique des courbes d'absorption. Ils ont la forme asymétrique caractéris-

	Pyrocarbone déposé à 2100°C	Pyrocarbone recuit H.T.T.= 2900°C-3 h	Pyrographite P.G.C.C.L.	Pyrographite H.O.P.G.	Graphite monocristallin
c/2 (Å)	3,426	3,362	3,356	3,355	3,354
L_a (Å)	240	> 700	/	∿ 25000	(∞)
L_c (Å)	∿ 150	∿ 400	/	∿ 1000	(∞)
$\langle \sin^2 \theta \rangle$	0,1 (20°)	0,021 (8°)	0,002 (2°)	0,000015 (0,2°)	0
d (g/cm^3)	2,15	/	2,26	2,266	2,267
ρ (Ω.cm) 300K	$4,2.10^{-4}$	$4,7.10^{-5}$	$3,5.10^{-5}$	4.10^{-5}	$2,5.10^{-5}$
ρ (Ω.cm) 4,2K	$9,8.10^{-4}$ (3-19)	$1,1.10^{-4}$ (3-19) 3.10^{-5} (3-20)	$3,4.10^{-5}$ (3-19)	/	$2,5.10^{-6}$
ρ (Ω.cm) 300K	0,5 (3-20)	0,25 (3-20)	0,5	0,15	0,01 - 1,0

Tableau 3-1

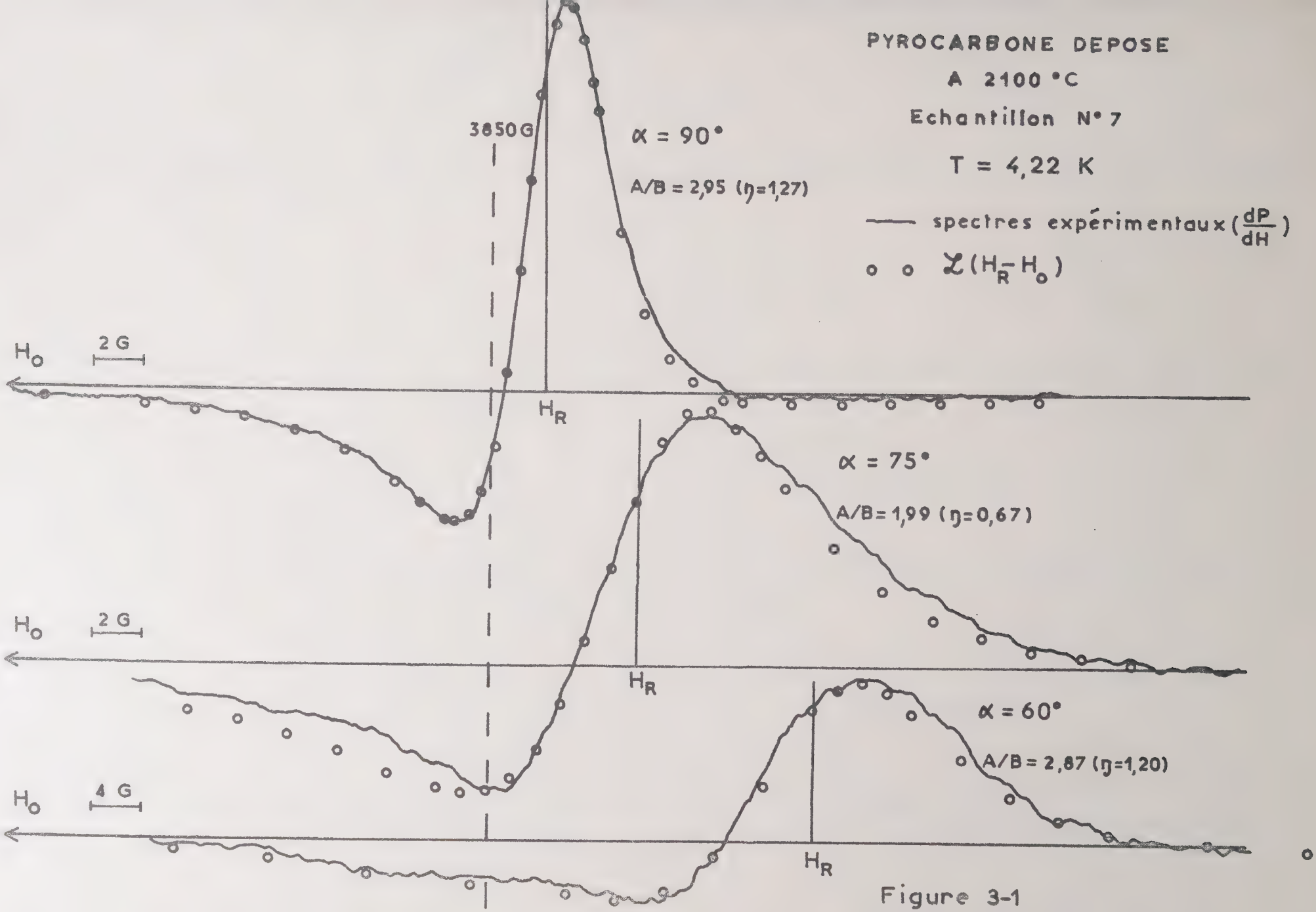

PYROCARBONE DEPOSE
A 2100 °C
Echantillon N° 7
T = 4,22 K
spectres expérimentaux ($\frac{dP}{dH}$)
$\mathcal{L}(H_R - H_o)$
3850 G
α = 90°
A/B = 2,95 (η=1,27)
α = 75°
A/B = 1,99 (η=0,67)
α = 60°
A/B = 2,87 (η=1,20)
H_o
2 G
4 G
H_R

Figure 3-1

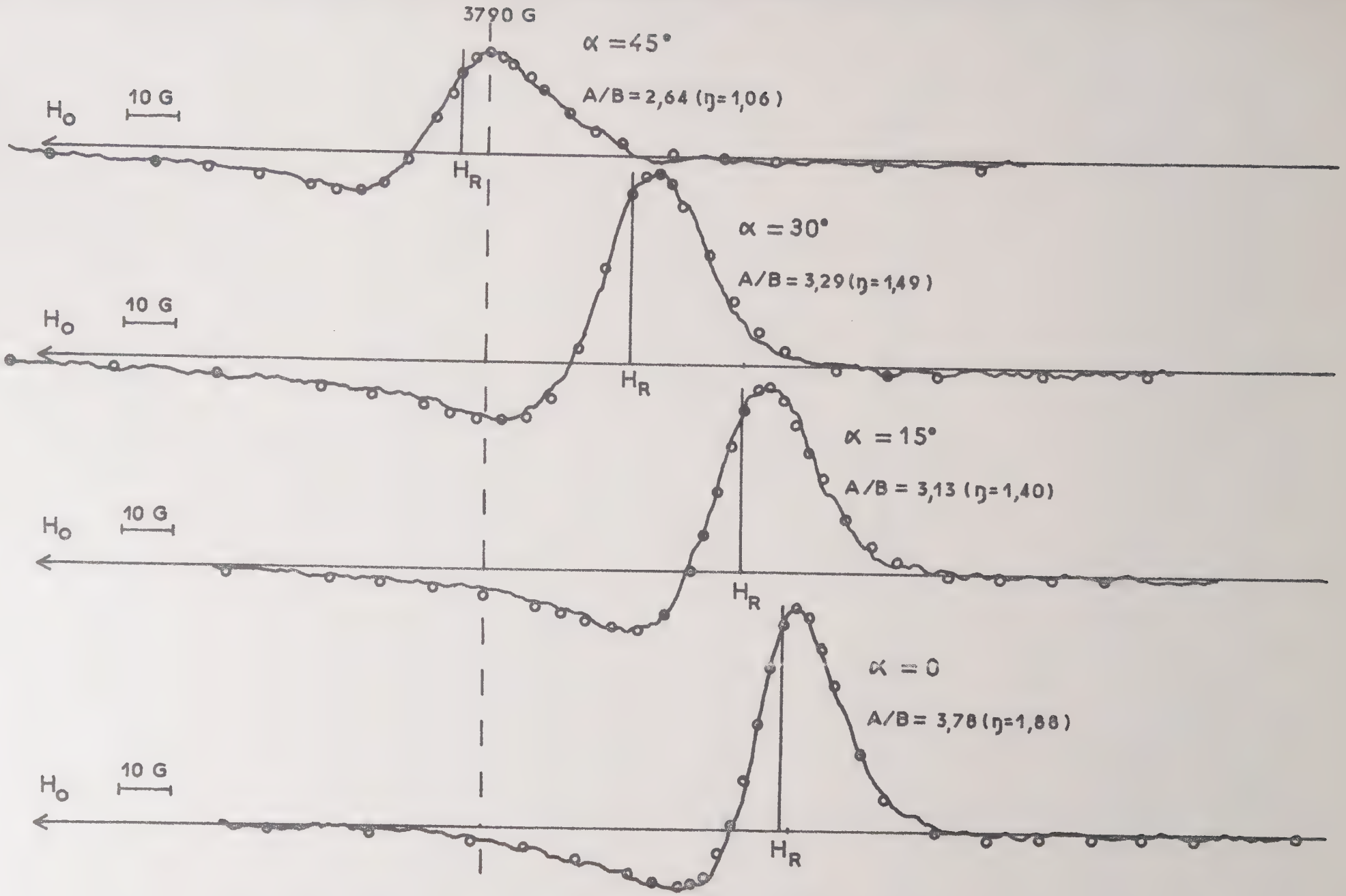


Figure 3-1 bis

tique d'échantillons conducteurs, aussi avons nous essayé d'ajuster les courbes de F.J. DYSON (3-21) qui permettaient de les représenter au mieux. Pour ce faire, nous avons fait appel aux travaux de H. KODERA (3-22) et de J. PIFER et R.MAGNO(3-23) qui ont traité en détail tous les cas de forme de raie dans les conducteurs. Les principaux paramètres régissant la forme de raie sont :

- $$\lambda = l_Z / \delta_Z \qquad (3\text{-}2)$$

où l_Z est l'épaisseur de l'échantillon et δ_Z l'épaisseur de peau (qui correspond à la conductivité σ_X parallèlement au plan de clivage) ;

- $$R = (T_D / T_2)^{1/2} \qquad (3\text{-}3)$$

où T_2 est le temps de relaxation spin-spin et T_D le temps de diffusion des porteurs de charge dans l'épaisseur de peau.

Ce qui nous donne dans le cas de l'exemple présent :

$$\lambda = \frac{335}{10} = 33{,}5$$

D'autre part, un ordre de grandeur du rapport $(T_D / T_2)^{1/2}$ nous est donné par G. WAGONER dans le cas du monocristal de graphite (3-24), soit $R \simeq 1{,}7$. Nous pouvons donc nous considérer comme étant dans le cas d'un échantillon dit "épais", qui est donné par les conditions :

$$\lambda \geq 4 \quad \text{et} \quad \lambda R \geq 4 \qquad \text{(Cf. référence 3-22)}$$

La forme de raie, dérivée de la courbe d'absorption, est alors :

$$\mathcal{D}(X) = \frac{dP}{dX} \propto -\frac{d}{dX}\left\{ \frac{R^4(X^2-1)+1-2R^2X}{\left[(R^2X-1)^2+R^4\right]^2}\left[\frac{2}{R}\cdot\frac{\mathrm{sgn}X\left[(1+X^2)^{1/2}-1\right]^{1/2}}{(1+X^2)^{1/2}}+R^2(X+1)-3\right]\right.$$

$$+ \frac{2R^2 - 2XR^4}{\{(R^2X - 1)^2 + R^4\}^2} \left[\frac{2}{R} \cdot \frac{\{(1+X^2)^{1/2} + 1\}^{1/2}}{(1+X^2)^{1/2}} + R^2(X-1) - 3 \right] \Bigg\} \quad (3\text{-}4)$$

où

$$X = \frac{2\beta T_2}{\hbar} (H_R - H_o) \quad (3\text{-}5)$$

β Magnéton de Bohr

$\hbar$ constante de Planck

H_R champ magnétique résonnant

H_o champ magnétique appliqué.

Sur la figure 3-2 nous avons signalé les différents paramètres qui en pratique sont susceptibles de caractériser la forme de raie. Les inconnues, qui sont au nombre de trois (T_D, T_2, H_R), pourront être obtenues à partir de trois de ces paramètres au moyen d'abaques :

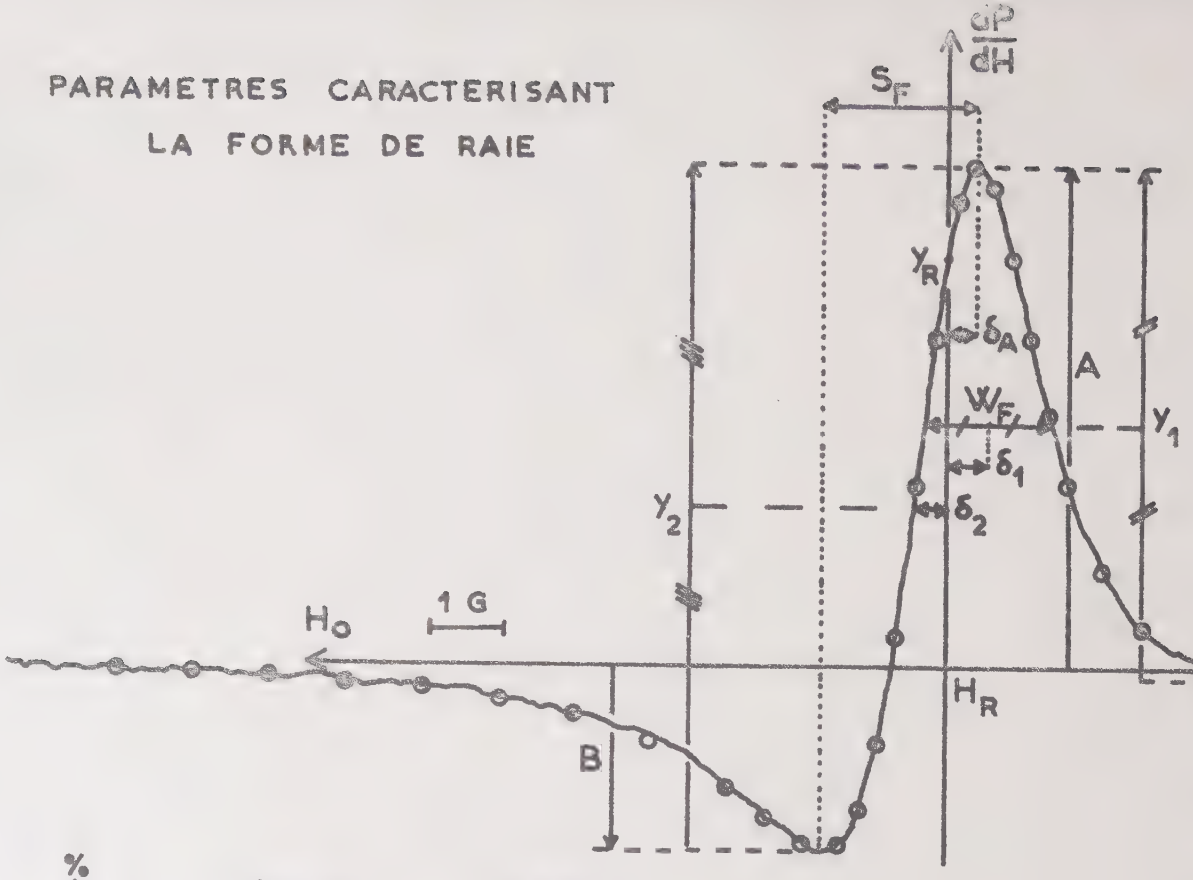
- A/B ou y_1/y_2 permettent de fixer R ;
- S_F ou W_F fournissent la largeur de raie ΔH ;
- H_A, H_1 ou H_2 fournissent le champ résonnant H_R.

La formule (3-4) étant assez lourde à manipuler pour faire des comparaisons avec les spectres expérimentaux, nous avons utilisé l'approximation qui consiste à considérer la puissance absorbée comme étant proportionnelle à un mélange arbitraire des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité paramagnétique complexe, soit (3-25, 3-26) :

$$\mathcal{P}(X) = \frac{dP}{dX} \propto \frac{d}{dX} \left[\frac{1}{1 + X^2} - \eta \frac{X}{1 + X^2} \right] \quad (3\text{-}6)$$

Cette expression, qui coïncide avec (3-4) dans le cas d'un temps de diffusion infini ($\eta = 1$, $A/B = 2{,}55$), reste une très bonne approximation de (3-4) en ce qui concerne la forme de la courbe tant que $A/B \lesssim 5$, mais à condition de translater et de dilater l'échelle des X. La comparaison est faite sur la figure 3-3 lorsque $A/B = 3{,}5$ où nous avons également représenté l'erreur commise sur le champ résonnant et la largeur de raie lorsqu'on utilise (3-6) au lieu de (3-4). Les points calculés au moyen de (3-6) on été reportés sur la figure 3-1 et nous pouvons constater que la coïncidence est très bonne sauf pour les angles $\alpha = 75°$ et $\alpha = 60°$ où la forme de raie n'est plus dysonienne. Il est d'ailleurs à remarquer que pour $\alpha = 75°$, la valeur de A/B étant inférieure à 2,55, la courbe calculée correspond à $\eta < 1$.

PARAMETRES CARACTERISANT
LA FORME DE RAIE

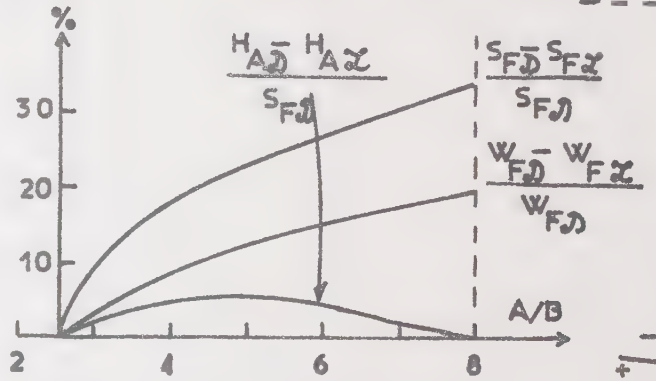


—— Pyro^ne 2100, éch.7 _ T=296K _ α=90°

o o $\mathcal{D}(H_R - H_o)$ A/B = 2,7

$H_R = H_A + \delta_A = H_1 + \delta_1 = H_2 + \delta_2$

Figure 3-2



Erreurs introduites par
l'approximation de $\mathcal{D}(x)$ par $\mathcal{L}(x)$

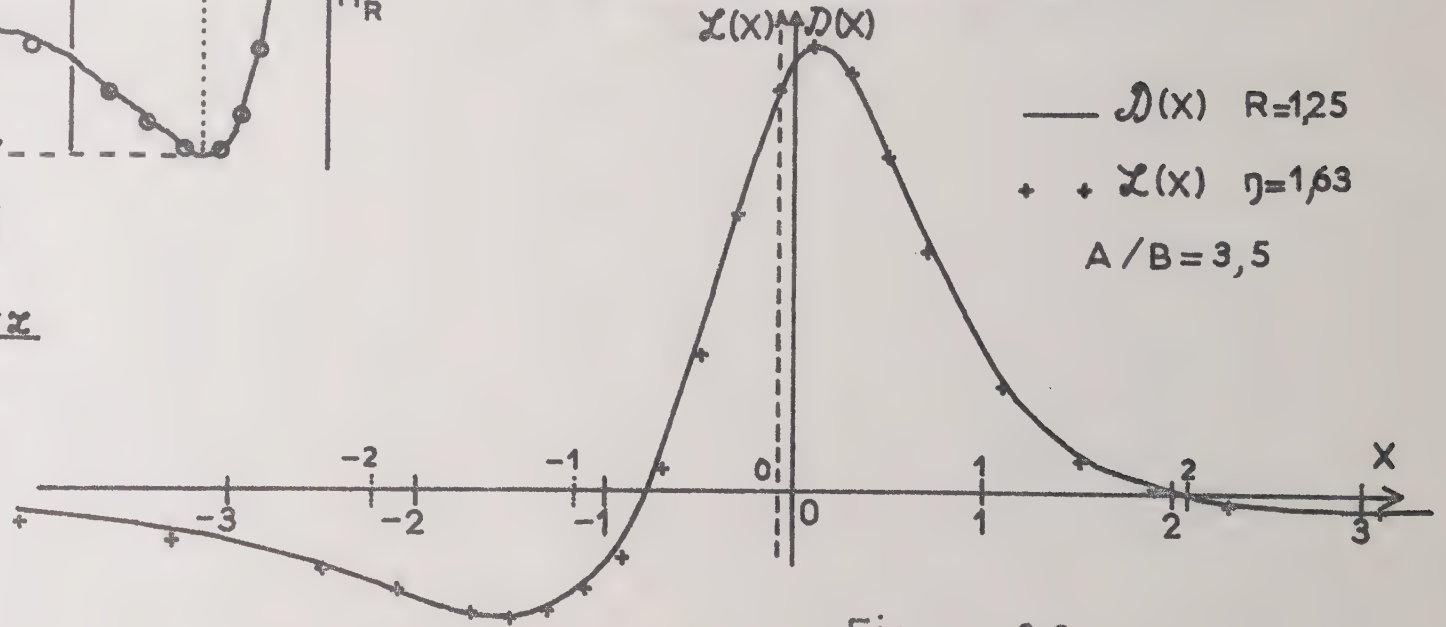


Figure 3-3

De ces considérations préliminaires, nous conclurons donc que dans un pyrocarbone déposé à 2100°C la raie de R.P.E. est de forme dysonienne (échantillon épais) avec un rapport A/B voisin de 3 (comme dans le graphite monocristallin), sauf au voisinage de $\alpha = 70°$ où cette forme est altérée. Ces propriétés se retrouvent d'ailleurs sur tout l'intervalle de température compris entre 1,5 et 300 K.

3.2.2. Facteur de décomposition spectrale.

Il est facile de déterminer à l'aide d'abaques la valeur du champ résonnant H_R. Ces abaques peuvent être tirés de l'expression 3-4 (réf.3-22) ou de l'expression 3-6 (réf.3-25) qui n'introduit pas d'erreur trop élevée sur le facteur g tant que la raie n'est pas très large (Δg = 0,0005 pour ΔH = 30 G). Pour déterminer le facteur g, nous avons comparé H_R à la résonance du radical libre D.P.P.H. dont le facteur g est connu (3-27). La figure 3-4 représente les points expérimentaux obtenus lorsqu'on fait varier l'angle α. Trois méthodes de détermination de H_R ont été utilisées, dérivées des expressions (3-4) et (3-6). Une bonne approximation de la fonction g (α) est :

$$g = (g_{\perp}^2 \cos^2\alpha + g_{/\!/}^2 \sin^2\alpha)^{1/2} \simeq g_{/\!/} + (g_{\perp} - g_{/\!/})\cos^2\alpha \quad (3\text{-}7)$$

avec $g_{/\!/} = 2{,}0068$ et $g_{\perp} = 2{,}0706$.

Des écarts à cette loi peuvent être remarqués dans la région $45° < \alpha < 75°$ où la forme de raie s'écarte de la forme dysonienne, avec des valeurs du rapport A/B parfois inférieures à 2,55 (H_R ne peut alors être déterminé qu'à partir de l'expression 3-6).

3.2.3. Largeur de raie.

Par des méthodes analogues à celles qui permettent d'obtenir le facteur g, on peut calculer à partir de S_F et de W_F la largeur de raie ΔH qu'on pourrait observer en l'absence d'effet de peau, en remarquant cependant que la détermination de W_F est plus précise que celle de S_F. L'utilisation d'abaques tirés de l'expression (3-6) est déconseillée en raison des erreurs importantes qu'elle peut entrainer. Mais comme nous venons de le signaler, il nous a fallu y faire appel lorsque le rapport A/B était inférieur à 2,55. La variation de ΔH avec l'angle α est représentée sur la

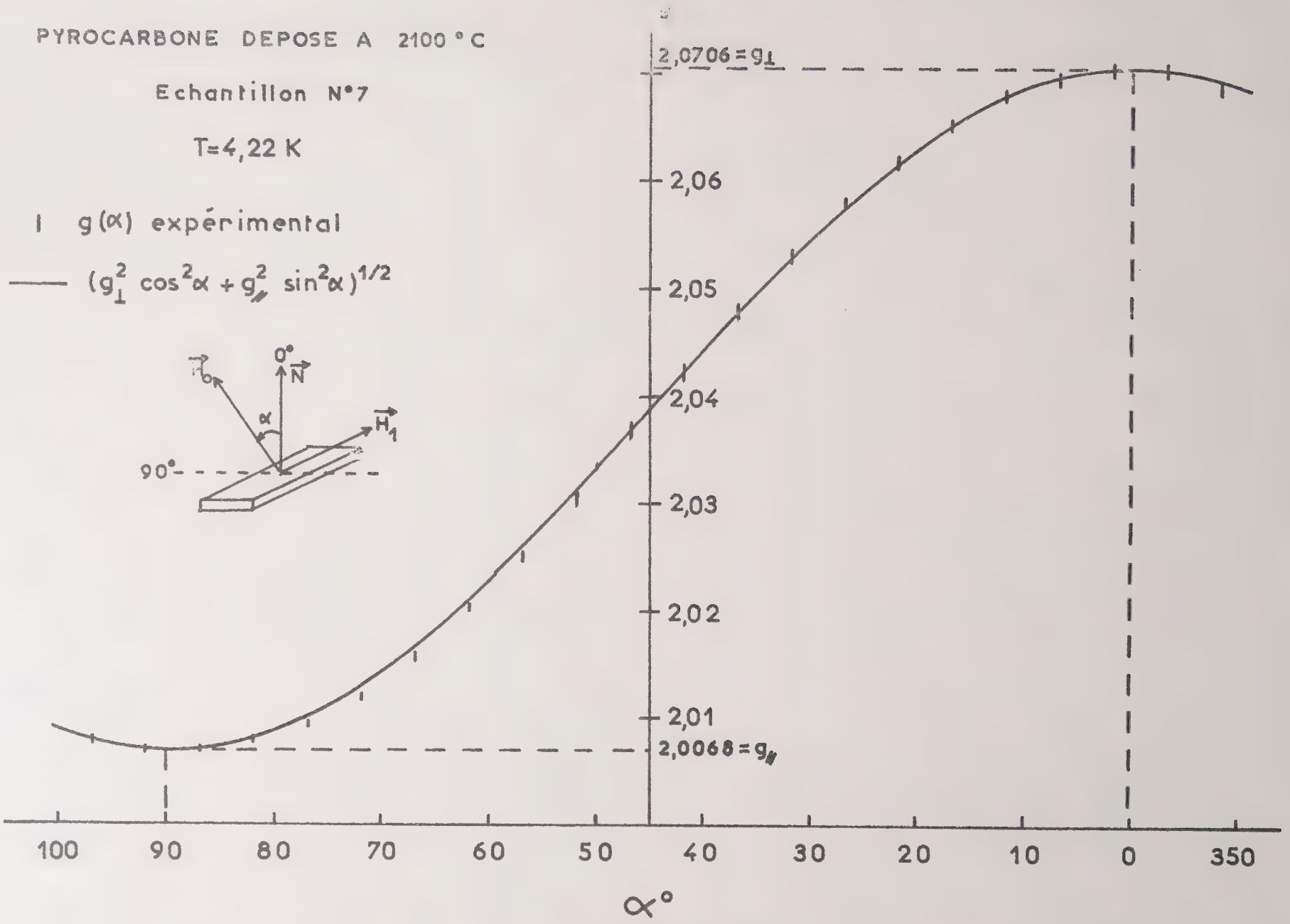

PYROCARBONE DEPOSE A 2100 °C
Echantillon N°7
T=4,22 K
I g(α) expérimental
—— $(g_\perp^2 \cos^2\alpha + g_{//}^2 \sin^2\alpha)^{1/2}$
$\vec{H}_0$
0°
$\vec{N}$
α
$\vec{H}_1$
90°
2,0706 = $g_\perp$
2,06
2,05
2,04
2,03
2,02
2,01
2,0068 = $g_{//}$
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
α°

Figure 3 – 4

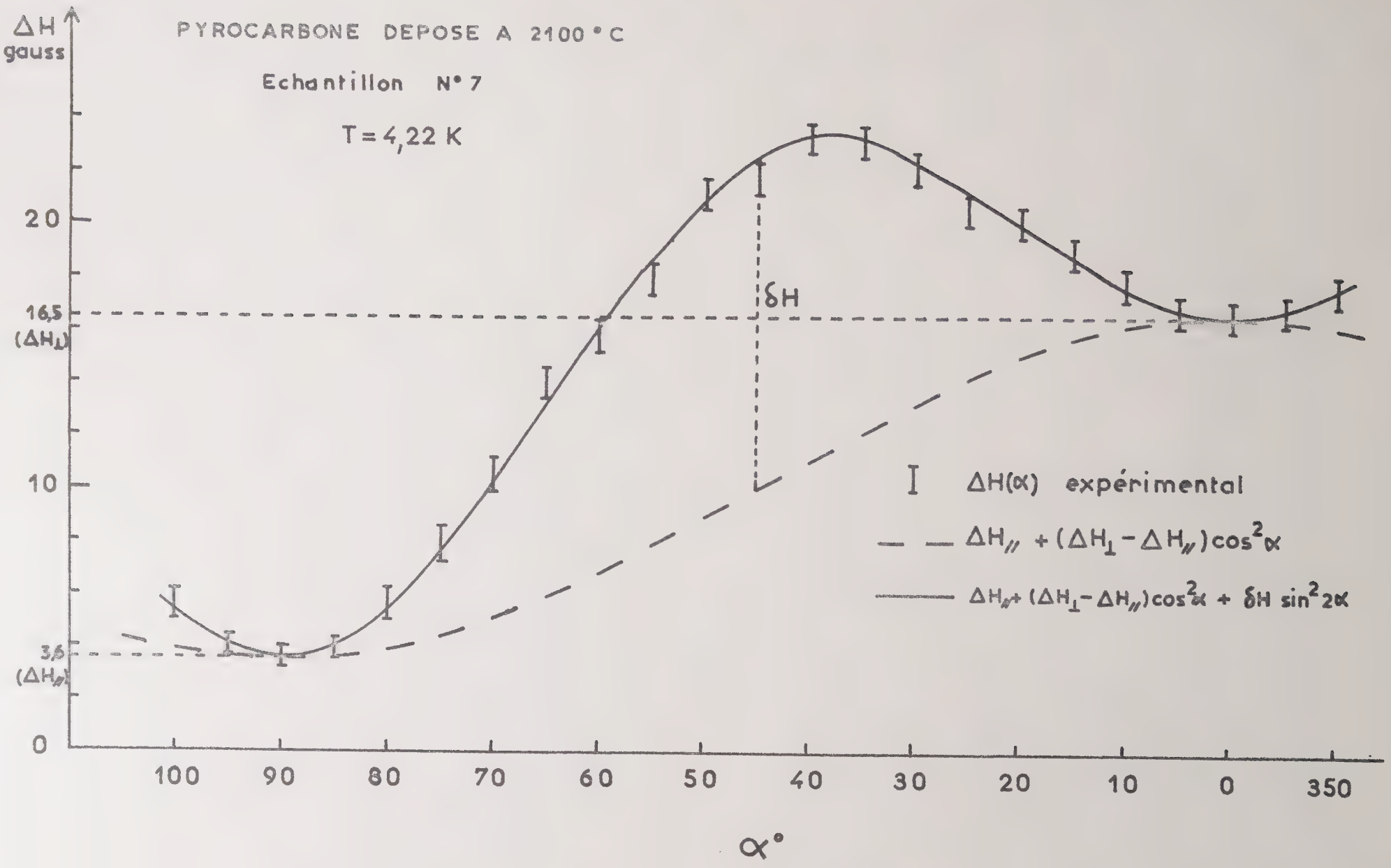

ΔH
gauss
PYROCARBONE DEPOSE A 2100 °C
Echantillon N° 7
T = 4,22 K
20
16,5
(ΔH⊥)
10
3,5
(ΔH//)
0
δH
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
α°
ΔH(α) expérimental
ΔH// + (ΔH⊥ − ΔH//) cos²α
ΔH// + (ΔH⊥ − ΔH//) cos²α + δH sin²2α

Figure 3-5

figure 3-5. Elle peut être paramétrée par une expression de la forme :

$$\Delta H = \Delta H_{//} + (\Delta H_{\perp} - \Delta H_{//}) \cos^2\alpha + \delta H \sin^2 2\alpha \qquad (3\text{-}8)$$

avec

$$\Delta H_{//} = 3{,}6 \text{ G} \; ; \; \Delta H_{\perp} = 16{,}5 \text{ G} \; ; \quad \delta H = 12{,}6 \text{ G}.$$

La largeur de raie peut donc être décomposée en deux termes :

- un terme analogue à celui que l'on trouve dans le graphite monocristallin où le temps de relaxation T_2 peut être considéré comme un tenseur de rang 2 avec symétrie autour de l'axe c (3-28) ;
- un terme "d'élargissement" qui varie comme $\sin^2 2\alpha$ et qui trouve son origine dans la dispersion des orientations des cristallites, ainsi que nous tenterons de l'expliquer dans un prochain §. Mais nous pouvons d'ores et déjà remarquer que le moment M_2 dont nous avons donné l'expression au § 2.2.3. varie également comme $\sin^2 2\alpha$.

3.2.4. Comparaison avec les résultats du chapitre 2.

Une conclusion évidente résulte de l'analyse des spectres que nous venons de faire : ces spectres expérimentaux n'ont qu'un lointain rapport avec les spectres calculés dans le chapitre 2. Il nous suffit par exemple de comparer la figure 2-7 à la figure 3-6 qui correspond à un échantillon de pyrocarbone déposé à 2100°C pour une température de mesure égale à 77 K (échantillon N°6 : 0,26 x 5,1 x 3,0 mm^3). L'effet qui intervient pour modifier profondément l'allure des spectres est dû au mouvement rapide des porteurs de charges responsables de la résonance. Considérons par exemple, pour simplifier, le problème d'un électron qui saute aléatoirement entre deux cristallites dont les champs résonnants sont $H_R \pm \Delta H$ avec une fréquence $\omega_m = 1/\tau_c$ (3-29). Pendant le temps τ_c, le spin va précessionner avec un déphasage supplémentaire $\delta\Phi = \pm\gamma \Delta H \tau_c$. Au bout de n intervalles de temps τ_c, le carré moyen de ce déphasage sera $\langle \Delta\Phi^2 \rangle = n\,\delta\Phi^2 = n\,\gamma^2 \Delta H^2 \tau_c^2$. Le temps T_2' au bout duquel cette accumulation de déphasages sera égale à 1 radian caractérisera la largeur de raie résultante ; ceci se produira pour $n = T_2'/\tau_c$, d'où :

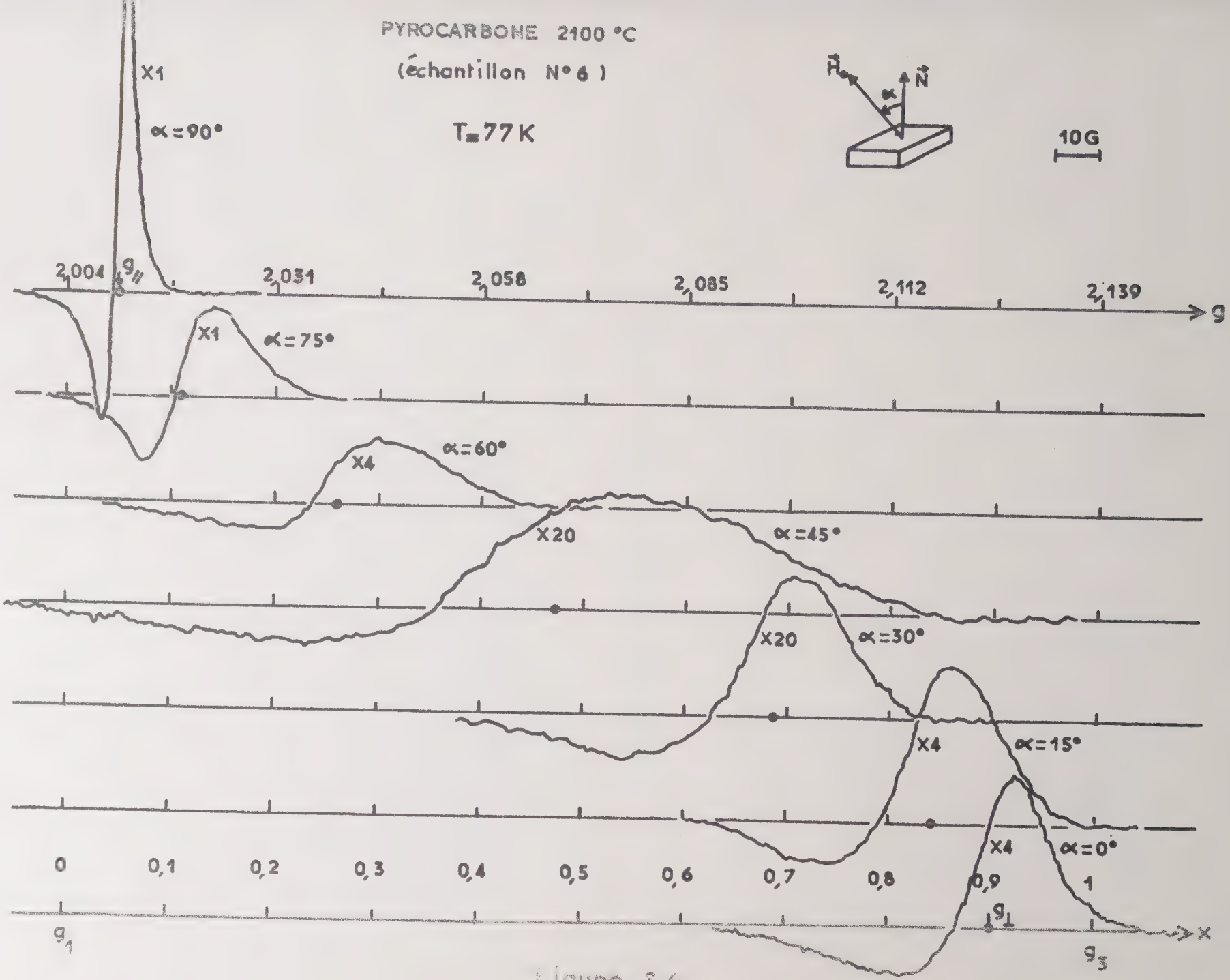

PYROCARBONE 2100 °C
(échantillon N° 6)
T = 77 K
10G
X1
α = 90°
X1
α = 75°
X4
α = 60°
X20
α = 45°
X20
α = 30°
X4
α = 15°
X4
α = 0°
2,004
g//
2,031
2,058
2,085
2,112
2,139
g
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
g1
g3
x

Figure 2.6

$$1/T_2' = \gamma^2 \Delta H^2 \tau_c = \gamma \Delta H. \frac{\gamma \Delta H}{\omega_m}$$

L'effet du mouvement est donc de réduire d'un facteur $\gamma \Delta H/\omega_m$ la largeur ΔH du spectre en l'absence de mouvement. Ceci suppose en outre que le temps de relaxation T_2 dans une cristallite est beaucoup plus long que τ_c. La possibilité de cet effet dont l'existance a déjà été mentionnée par L.S. SINGER et G. WAGONER dans un graphite polycristallin et par M.CERUTTI dans un pyrocarbone (3-9, 3-5) peut être justifiée à priori sachant que $T_2 \simeq 10^{-8}$s et $\tau_c \simeq 10^{-13}$s, en prenant comme temps de corrélation le temps de collision associé à la résistivité (parallèlement au plan de dépôt). Si le libre parcours moyen est la dimension $L_a = 250$ Å d'une cristallite, la distance de diffusion correspondant à 10^5 collisions sera $L \simeq (10^5)^{1/2}.L_a \simeq 300\ L_a$.

Nous allons donner maintenant quelques indications supplémentaires sur l'influence du phénomène de rétrécissement sur la forme des spectres de R.P.E.

3.3. EFFET DE MOYENNE DU AU MOUVEMENT DES PORTEURS DE CHARGE.

3.3.1. Aspect théorique.

Le phénomène de "rétrécissement" a été discuté pour la première fois par G.J. GORTER et J.H. VAN VLECK (3-30) et par J.H. VAN VLECK (3-31) dans son aspect de rétrécissement par l'interaction d'échange entre moments magnétiques, et par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (3-32) dans son aspect de rétrécissement par le mouvement. Quelques années plus tard, P.W. ANDERSON et P.R. WEISS (3-33) et P.W. ANDERSON (3-34) ont proposé un modèle mathématique permettant de calculer la forme de raie dans le cas où les fluctuations de fréquence entraient dans deux grandes classes de fonctions aléatoires : les fonctions gaussiennes et les fonctions markoviennes. Une propriété essentielle de cette théorie, ainsi que de celle de R.KUBO et K.TOMITA (3-35) est que l'Hamiltonien du mouvement $H_m(t)$ commute avec lui-même à différents instants. L'effet de cet Hamiltonien sera donc simplement de moduler la fréquence propre du système sans induire de transitions entre ses états propres : c'est l'hypothèse adiabatique. Le cas non-adiabatique a été étudié plus récemment par BLUME et TJON (3-36) et BLUME (3-37)

dans l'hypothèse d'une modulation markovienne.

Dans l'exposé qui va suivre, nous nous limiterons à l'hypothèse adiabatique et utiliserons la méthode d'ANDERSON (3-34).
C'est ainsi que nous séparons l'Hamiltonien du système en trois parties :

$$H = H_Z + H_p + H_m \qquad (3\text{-}9)$$

H_Z est l'Hamiltonien non perturbé, responsable de la séparation d'énergie qui permet d'observer la résonance magnétique ;
H_p est l'Hamiltonien de la perturbation responsable de l'élargissement de la raie de résonance, et qui ne commute pas avec H_Z. Dans notre problème, cette perturbation est l'interaction spin-orbitre des porteurs de charge (nous négligeons en première approximation la perturbation, beaucoup plus faible, qui donne lieu à la largeur de raie "intrinsèque"de la cristallite);
H_m est l'Hamiltonien du mouvement, qui commute avec H_Z et l'aimantation totale μ du système, mais qui ne commute pas avec H_p. Il est responsable de la variation temporelle de H_p. C'est cette variation, supposée aléatoire, qui donne lieu à l'effet de rétrécissement par le mouvement.

Les hypothèses de départ sont alors les suivantes (3-34) :

— La forme de raie est donnée par l'expression :

$$I(\omega) = \mathrm{Tr}\left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t)\, e^{-i\omega t}\, dt \right|^2 \qquad (3\text{-}10)$$

avec

$$-i\hbar \frac{d\mu}{dt} = [H, \mu] \qquad (3\text{-}11)\ ;$$

— $$i\hbar \dot{H}_p = [H_Z, H_p] + [H_m, H_p] \qquad (3\text{-}12),$$

— $$[H_m, \mu] = [H_m, H_Z] = 0 \qquad (3\text{-}13),$$

c'est l'hypothèse adiabatique ;

— H_p n'a pour effet que de modifier la fréquence de résonance d'une quantité $\Delta\omega$, sans induire de transitions entre différents états de l'Hamiltonien non perturbé H_Z, ce qui revient à tenir compte des éléments

non diagonaux de H_p en les considérant comme des éléments diagonaux.

(3-11) peut donc s'écrire :

$$-i\hbar \frac{d\mu(t)}{dt} = \left[H_Z + H_p, \mu\right] = \left[\hbar\omega_o + \hbar\Delta\omega(t)\right] \mu(t)$$

d'où

$$\mu(t) = \mu_o \, e^{i\omega_o t + i \int_0^t \Delta\omega\,(t')\,dt'}$$

et en reportant dans (3-10) :

$$I\,(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\,(\omega - \omega_o)\,t + i \int_0^t \Delta\omega(t')\,dt'} \, dt \right|^2 \qquad (3\text{-}14)$$

où nous avons omis le facteur constant.
$\Delta\omega$ (t) est une fonction aléatoire du temps dont nous connaissons la densité de probabilité à un instant donné : c'est à un facteur constant près la fonction P (x) étudiée au chapitre 2. Pour exploiter la formule (3-14), il nous faut en outre connaitre les propriétés temporelles de cette fonction mais nous pouvons faire dès maintenant les remarques qualitatives suivantes :

- si les variations de $\Delta\omega$ sont très lentes (concrètement : si un porteur de charge demeure dans la même cristallite entre deux renversements de spin), on aura

$$\int_0^t \Delta\omega(t')\,dt' \simeq t\,\Delta\omega \quad \text{donc} \quad I\,(\omega) \propto \delta\{\omega - (\omega_o + \Delta\omega)\}$$

et le spectre reproduira la forme de la distribution de $\Delta\omega$. C'est l'hypothèse que nous avons faite implicitement au chapitre 2 : dans le cas d'une raie "intrinsèque" infiniment étroite, la forme de raie est P (x).

- Si les variations de $\Delta\omega$ sont très rapides (concrètement : si un porteur de charge peut "échantillonner" toutes les valeurs de $\Delta\omega$ entre deux renversements de spin), on aura :

$$\int_0^t \Delta\omega(t')dt' \simeq t<\Delta\omega> \text{ donc } I(\omega) \propto \delta\{\omega - (\omega_o + <\Delta\omega>)\}$$

et le spectre se réduira à une raie infiniment étroite centrée sur $\omega_o + <\Delta\omega>$, c'est à dire sur $< x >$. Nous avons supposé ici que $\Delta\omega(t)$ était une fonction aléatoire stationnaire et que la moyenne temporelle sur le temps t pouvait être remplacée par une moyenne statistique (hypothèse ergodique).

Pour déterminer les caractères du spectre $I(\omega)$, il est commode d'utiliser la fonction d'autocorrélation $\phi(\tau)$ définie par :

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau}\, \phi(\tau)\, d\tau \ .$$

Nous l'obtiendrons en recentrant tout d'abord la fréquence ω autour de $\omega_o + <\Delta\omega>$:

soient

$$\Omega = \omega - (\omega_o + <\Delta\omega>) \quad \text{et} \quad \Delta\Omega = \Delta\omega - <\Delta\omega> \tag{3-15}$$

donc

$$I(\Omega) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\Omega t + i\int_0^t \Delta\Omega(t')dt'} \right|^2 \tag{3-16}$$

On peut alors montrer facilement que :

$$\phi(\tau) = < e^{i\int_t^{t+\tau} \Delta\Omega(t')dt'} >_t \tag{3-17}$$

Si nous désirons faire maintenant des hypothèses sur les propriétés de la fonction aléatoire $\Delta\Omega(t)$ afin d'exploiter la forme de raie, il semble logique de supposer que le processus de diffusion des porteurs de charge dans le matériau est un processus de sauts caractérisé par une fréquence $\omega_m = 1/\tau_c$, qui représente en quelque sorte la cadence d'échantillonnage des valeurs de $\Delta\Omega$. Le processus le plus simple de ce type est un

processus de Markov, où la probabilité de saut vers une certaine valeur de $\Delta\Omega$ ne dépend que de la seule valeur de $\Delta\Omega$ précédant ce saut. Une deuxième hypothèse simplificatrice que nous ferons tout d'abord est de supposer que $\Delta\Omega$ (t) est un bruit gaussien stationnaire, ce qui limitera à priori notre champ d'étude au cas particulier où l'angle α entre le champ magnétique statique et la normale au plan de dépôt est égale à $\Pi/4$. Nous avons vu en effet que dans ce cas une bonne approximation de P (x) était une fonction de Gauss (voir la fin du § 2.2.3.). Ces deux hypothèses sont d'ailleurs les hypothèses de base pour l'étude du mouvement brownien (3-38).

3.3.2. Rétrécissement de la raie pour $\alpha = \Pi/4$.

Les principales étapes du calcul qui permet d'aboutir aux propriétés de la forme de raie dans le cas d'un processus de Gauss- Markov sont données dans l'Annexe 3-1. Ces propriétés sont les suivantes:
L'importance de l'effet de rétrécissement est liée au rapport $y = \frac{\omega_m}{\omega_p}$.
ω_m est la demi-largeur du spectre de la modulation de $\Delta\Omega$; ce spectre est lorentzien. ω_p est la demi-largeur de la distribution des écarts $\Delta\Omega$, soit :

$$\omega_p^2 = \langle \Delta\Omega^2 \rangle \qquad (3\text{-}18)$$

Nous reportant aux résultats du § 2.2.3., nous voyons donc que ω_p est proportionnel à $\Delta x_{\Pi/4} = (\langle \sin^2\theta \rangle /2)^{1/2}$.

- Dans le cas du mouvement lent, soit y <<1, la forme de raie est la forme de la distribution $\Delta\Omega$ de départ : c'est une gaussienne de demi-largeur à mi-hauteur $\sqrt{2 \text{ Log } 2}\ \omega_p$.

-Dans le cas du mouvement rapide, soit y >>1, la raie est approximativement de forme lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\Omega = \frac{\omega_p^2}{\omega_m} \qquad (3\text{-}19)$$

Son second moment $M_2 = \omega_p^2$ reste fini en raison du comportement en $1/\Omega^4$ de ses ailes et la validité de l'expression (3-19) reste assurée tant que

$y \gtrsim 2$.

En vertu des résultats expérimentaux du § 3.2.3. et à la lumière des résultats que nous venons d'énoncer, la largeur de raie $\Delta H\ (\Pi/4)$ observée pour $\alpha = \Pi/4$ pourra donc être considérée comme étant la somme de la largeur de raie intrinsèque $\Delta H_i\ (\Pi/4) = \Delta H_{//} + (\Delta H_{\perp} - \Delta H_{//})/2$ et de l'élargissement $\delta H = 2\ \Delta\Omega/\gamma\ (\Pi/4)$, $\Delta\Omega$ étant donné par l'expression (3-19). Cette règle d'additivité se trouve justifiée dans la mesure où l'on peut admettre que la forme de la raie intrinsèque est également lorentzienne. On peut donc, à partir des mesures de R.P.E., déterminer :

$$\delta H = \Delta H\ (\Pi/4) - \{\Delta H_{//} + (\Delta H_{\perp} - \Delta H_{//})/2\} \qquad (3\text{-}20)$$

Pour calculer τ_c, il faudra par ailleurs déterminer la valeur de ω_p (qui est liée à $\langle \sin^2\theta \rangle$) ; nous verrons que cela est possible grâce à l'étude du facteur g en fonction de la température (§ 3-4).

3.3.3. Rétrécissement de la raie pour α quelconque.

Nous supposons maintenant que la distribution des fréquences $\Delta\Omega$ est quelconque. Seule la densité de probabilité normalisée $P\ (\Delta\Omega)$ est supposée connue, et nous poserons :

$$\langle \Delta\Omega \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\Omega\ P\ (\Delta\Omega) d(\Delta\Omega) = 0 \ ; \quad \langle \Delta\Omega^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\Omega^2 P\ (\Delta\Omega) d(\Delta\Omega) = \omega_p^2 \qquad (3\text{-}21)$$

Pour décrire la nature markovienne du processus de modulation des écarts $\Delta\Omega$, nous devons déterminer la probabilité $W\ (\Delta\ \Omega_1 | \Delta\ \Omega_2,\ \Delta t)$ pour qu'un porteur de charge se trouve dans une cristallite pour laquelle $\Delta\Omega = \Delta\Omega_2$ s'il se trouvait Δt secondes plus tôt dans une cristallite pour laquelle $\Delta\Omega = \Delta\Omega_1$. Pour caractériser le fait que W doit être proportionnel à Δt sauf si $\Delta\Omega_1 = \Delta\Omega_2$ (auquel cas W = 1), nous écrirons comme le fait ANDERSON (3-34) :

$$W\ (\Delta\Omega_1 | \Delta\Omega_2,\ \Delta t) = \delta\ (\Delta\Omega_1 - \Delta\Omega_2) + \Delta t\, \mathcal{P}(\Delta\Omega_1, \Delta\Omega_2) \qquad (3\text{-}22)$$

où $\mathcal{P}(\Delta\Omega_1, \Delta\Omega_2)$ est la probabilité par unité de temps d'une transition

$\Delta\Omega_1 \rightarrow \Delta\Omega_2$. Pour expliciter cette fonction, nous dirons que la probabilité par unité de temps pour un porteur de charge de "sortir" d'une cristallite $\Delta\Omega_1$ est indépendante de $\Delta\Omega_1$ et égale à ω_m et que la probabilité pour ce même porteur "d'entrer" dans une cristallite $\Delta\Omega_2$ est $P(\Delta\Omega_2)$. D'où

$$W(\Delta\Omega_1 | \Delta\Omega_2, 1/\omega_m) = P(\Delta\Omega_2) = \delta(\Delta\Omega_1 - \Delta\Omega_2) + \frac{1}{\omega_m}\mathcal{P}(\Delta\Omega_1, \Delta\Omega_2)$$

et

$$\mathcal{P}(\Delta\Omega_1\ \Delta\Omega_2) = \omega_m\ \left[-\delta(\Delta\Omega_1 - \Delta\Omega_2) + P(\Delta\Omega_2)\right] \qquad (3\text{-}23)$$

$\mathcal{P}$ peut être considéré comme un élément d'une matrice continue, de même que la quantité :

$$\mathcal{D}(\Delta\Omega_1, \Delta\Omega_2) = \delta(\Delta\Omega_1 - \Delta\Omega_2).\ \Delta\Omega_1 \qquad (3\text{-}24)$$

qui est un élément de matrice diagonale.
On peut alors montrer que la fonction de corrélation $\phi(\tau)$ définie par l'expression (3-17) se met sous la forme d'une somme que l'on peut symboliser par :

$$\phi(\tau) \propto \sum_k \alpha_k\, e^{\lambda_k \tau}$$

où les λ_k sont les valeurs propres de la matrice $\mathcal{P} + i\mathcal{D}$. Elles peuvent être obtenues par l'équation intégrale :

$$(\lambda + \omega_m - i\,\Delta\Omega_1)\,\Psi(\Delta\Omega_1) = \omega_m \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta\Omega_2)\Psi(\Delta\Omega_2)\, d(\Delta\Omega_2) \qquad (3\text{-}25)$$

dont la résolution approchée est possible lorsque le mouvement est très rapide. On trouve :

$$\lambda \simeq \frac{\langle \Delta\Omega^2 \rangle}{\omega_m} - i \frac{\langle \Delta\Omega^3 \rangle}{\omega_m^2} \qquad (3\text{-}26)$$

(voir Annexe 3-2). La raie est lorentzienne, de demi-largeur ω_p^2 / ω_m, ce qui généralise le résultat du paragraphe précédent, et la fréquence de résonance est décalée d'une quantité $\langle \Delta\Omega^3 \rangle / \omega_m^2$ par rapport à $\langle \Delta\Omega \rangle$.

3.3.4. Conclusion quant à l'interprétation des spectres expérimentaux.

L'existance d'un phénomène de rétrécissement par le mouvement des porteurs de charge permet d'expliquer que les spectres expérimentaux aient une forme proche de la forme dysonienne. Nous venons de voir en effet que la composante de la raie due à la dispersion des orientations des cristallites se réduisait à une lorentzienne lorsque la fréquence du mouvement était suffisamment élevée ; soit T_{2m} le temps de relaxation correspondant. D'autre part, nous pouvons supposer que la forme de raie d'une cristallite individuelle est aussi une lorentzienne, car dans une cristallite l'effet de rétrécissement par le mouvement peut être considéré comme complet (comme dans le graphite monocristallin) ; soit T_{2i} le temps de relaxation associé à cette largeur. La raie résultante sera donc une lorentzienne caractérisée par le temps de relaxation T_2 tel que

$$1/T_2 = 1/T_{2i} + 1/T_{2m} .$$

L'effet de peau aura pour conséquence de mélanger les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité et de donner au spectre la forme de Dyson observée qui est obtenue en couplant les équations de Bloch (auxquelles on ajoute un terme de diffusion rendant compte de la mobilité des centres paramagnétiques) et les équations de Maxwell dans le milieu.

Quant aux écarts à la forme dysonienne constatés pour α voisin de 60° dans l'exemple du § 3.2.1., on peut les interpréter comme résultant d'un effet de rétrécissement incomplet ($\omega_m \gtrsim \omega_p$) qui se manifeste d'autant plus que la forme du spectre non rétréci s'éloigne d'une courbe de résonance "régulière".

La variation du facteur g avec l'angle α telle qu'on l'observe expérimentalement (expression 3-7) découle également du phénomène de rétrécissement qui a pour conséquence de centrer la raie résultante sur le facteur g moyen, à la correction en $\langle \Delta\Omega^3 \rangle / \omega_m^2$ près, soit :

$$\langle g \rangle = g_1 + (g_3 - g_1) \langle x \rangle = g_1 + (g_3 - g_1) \left[\frac{\langle \sin^2\theta \rangle}{2} + (1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \rangle) \cos^2\alpha \right]$$

où

$$x = (g - g_1) / (g_3 - g_1)$$ (voir l'expression 2-13),

soit :

$$\langle g \rangle = g_1 + (g_3 - g_1) \frac{\langle \sin^2\theta \rangle}{2} + (g_3 - g_1)(1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \rangle) \cos^2\alpha \qquad (3\text{-}27).$$

Comparant à (3-7), il vient :

$$g_{//} = g_1 + (g_3 - g_1) \frac{\langle \sin^2\theta \rangle}{2}$$

$$g_{\perp} = g_3 - (g_3 - g_1) \langle \sin^2\theta \rangle \qquad (3\text{-}28)$$

$$A_c = g_3 - g_1 = (g_{\perp} - g_{//}) / (1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \rangle)$$

La correction $\Delta g \propto \langle \Delta\Omega^3 \rangle / \omega_m^2$ à apporter éventuellement est proportionnelle au troisième moment M_3 de la distribution P (x) dont nous avons donné l'expression au §2.2.3. Ce moment caractérise "l'asymétrie" de P (x) autour de $\langle x \rangle$:

$$M_3 = \langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle = - \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \rangle^2 \sin^2 2\alpha \cos 2\alpha$$

avec

$$\Delta g = - (g_3 - g_1) \frac{M_3}{x_m^2} \quad \text{où} \quad x_m = \frac{1}{(g_3 - g_1)} \frac{\hbar \omega_m}{\beta H_R} \qquad (3\text{-}29)$$

Cette correction est maximale en valeur absolue pour $\alpha = \frac{\Pi}{4} \pm \frac{1}{2}$ Arc cos $\sqrt{\frac{2}{3}}$ ($\simeq$ 27,3° et 62,7°), ce qui donne :

$$|\Delta g|_{max} = 0{,}58\ (g_3 - g_1)\ \frac{\langle \sin^2\theta \rangle^2}{x_m^2} \qquad (3\text{-}29)'$$

La forme du terme $\delta H \sin^2 2\alpha$ de la largeur de raie expérimentale (3-8) se trouve également justifiée, car nous pouvons lui faire correspondre la largeur ω_p^2/ω_m calculée au paragraphe précédent. ω_p^2 est en effet proportionnel au second moment M_2 de la distribution P (x), soit :

$$\omega_p = (g_3 - g_1)\sqrt{M_2}\ \omega_K/\langle g \rangle \quad , \quad M_2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \simeq \frac{\langle \sin^2\theta \rangle}{2} \sin^2 2\alpha ,$$

d'où l'expression permettant de calculer le temps de corrélation τ_c si l'on connait $\langle \sin^2\theta \rangle$:

$$\omega_m = 1/\tau_c = H_R^2\ (g_3 - g_1)^2\ \frac{\langle \sin^2\theta \rangle}{2}\ \frac{\beta}{\hbar\, g\, \delta H/2} \qquad (3\text{-}30)$$

Application numérique.

Reportons-nous à l'exemple du § 3-2 où nous supposerons que $\langle \sin^2\theta \rangle = 0{,}1$. Nous avions trouvé $g_{/\!/} = 2{,}0068$ et $g_\perp = 2{,}0706$. Les expressions (3-28) donnent :

$$g_3 - g_1 = (g_\perp - g_{/\!/})/\ 0{,}85 = 0{,}075 \quad ,$$

et comme nous travaillons à 10,9 GHz ($\omega_K = 6{,}85.10^{10}$), il vient pour $\alpha = \Pi/4$:

$$\omega_p = 6{,}85.10^{10} .\ \frac{0{,}075}{2{,}039}\ \sqrt{0{,}05} = 5{,}6.10^8 .$$

Sachant que δH = 12,6 G, il vient d'après (3-30) :

$$\omega_m = 2{,}85.10^{9} \quad \text{et} \quad \tau_c = 3{,}5.10^{-10} .$$

Nous constatons que $\omega_m/\omega_p \simeq 5$, ce qui justifie l'utilisation des formules approchées (mouvement rapide).
D'autre part, la relation (3-29)' nous permet de calculer l'écart maximum $|\Delta_g|_{max}$. On trouve :

$$|\Delta_g|_{max} = 0{,}58.0{,}75.\frac{0{,}01}{1{,}23} = 3{,}5.10^{-4},$$

valeur qui se situe à la limite de précision de nos mesures (de 1 à 5.10^{-4} suivant la valeur de α), qui donnent :

$$\Delta g_{27°} \simeq + 5.10^{-4} \qquad \Delta g_{63°} \simeq - 1{,}5.10^{-3} ,$$

cette dernière valeur devant être considérée avec réserve, étant donnée la distorsion de la forme de raie au voisinage de 60° ; l'accord peut être considéré comme semi-quantitatif.

3.4. FACTEUR DE DECOMPOSITION SPECTRALE : ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

3.4.1. Présentation de la méthode d'analyse des résultats.

Nous venons de voir comment les valeurs $g_{//}$ et $g_{\perp}$, correspondant respectivement à $\alpha = 90°$ et $\alpha = 0°$, étaient liées aux valeurs principales g_1 et g_3 du tenseur g d'une part et à $\langle \sin^2\theta \rangle$ d'autre part (expressions 3-28). Pour déterminer ces grandeurs, nous avons fait appel à une méthode mise en oeuvre par H. GASPAROUX, A. PACAULT et F. POQUET pour la susceptibilité χ_d (3-14) et par A. PACAULT, J. UEBERSFELD, J.G.THEOBALD et M.CERUTTI pour le facteur g (3-4). Cette méthode utilise les variables :

$$g_+ = g_{\perp} + g_{//} \qquad \text{et} \quad g_- = g_{\perp} - g_{//} \qquad (3\text{-}30),$$

qui sont liées par la relation :

$$g_+ = 2\,g_1 + g_-\left[1 + \frac{\langle \sin^2\theta \rangle}{1 - \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta \rangle}\right] \qquad (3\text{-}31)$$

Si g_1 et $\langle \sin^2\theta \rangle$ sont indépendants de la température de mesure, les points qu'on obtient en portant (pour de diverses températures de mesure) g_+ en ordonnée et g_- en abscisse se trouvent sur une droite, ainsi que M.CERUTTI l'a vérifié entre 100 K et 700 K sur le pyrocarbone déposé à 2100°C et recuit à diverses températures. Sur la figure 3-8, nous avons porté nos points expérimentaux entre 1,5 K et 300 K relatifs à un échantillon de pyrocarbone déposé à 2100°C. Si l'on trace une droite passant par les points obtenus aux températures les plus élevées, on constate que les points obtenus aux basses températures s'écartent régulièrement de cette droite : on ne peut donc affirmer en toute rigueur que g_1 et $\langle \sin^2\theta \rangle$ soient indépendants de la température. Une éventuelle variation de $\langle \sin^2\theta \rangle$ avec la température nous a semblé peu réaliste et nous avons supposé que cette grandeur conservait la valeur déduite de la pente de la droite (3-31) pour les hautes températures.

Cette valeur connue, on peut calculer l'anisotropie A_c et g_1 :

$$A_c = g_- \,/\, \left(1 - \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta \rangle\right)$$

$$g_1 = g_{/\!/} - \frac{A_c}{2}\langle \sin^2\theta \rangle \qquad (3\text{-}32)$$

L'évolution de A_c et de g_1 en fonction de la température est représentée sur la figure 3-9 pour le même échantillon de pyrocarbone.

Nous y avons également porté quelques points obtenus par M. CERUTTI.

L'intervalle de températures exploré peut être décomposé en deux régions :

- une région de " hautes températures" ($T \gtrsim 80$ K) où g_1 peut être considéré comme constant et où A_c suit une loi de la forme (3-5) :

$$A_c = g_\infty + g_o\left(1 - e^{-\theta_o/T}\right) \qquad (3\text{-}33)$$

qui a été proposée par MARCHAND (3-7) pour rendre compte des variations de l'anisotropie diamagnétique en utilisant un modèle de gaz bidimensionnel d'électrons libres (θ_o est alors la température de Fermi du gaz d'électrons).

- une région de "basses températures" ($T \lesssim 80$ K) où g_1 décroit régulièrement et où A_c, après avoir passé par un maximun, décroit également et s'éloigne considérablement de la loi (3-33) qui prévoit une saturation aux basses températures.

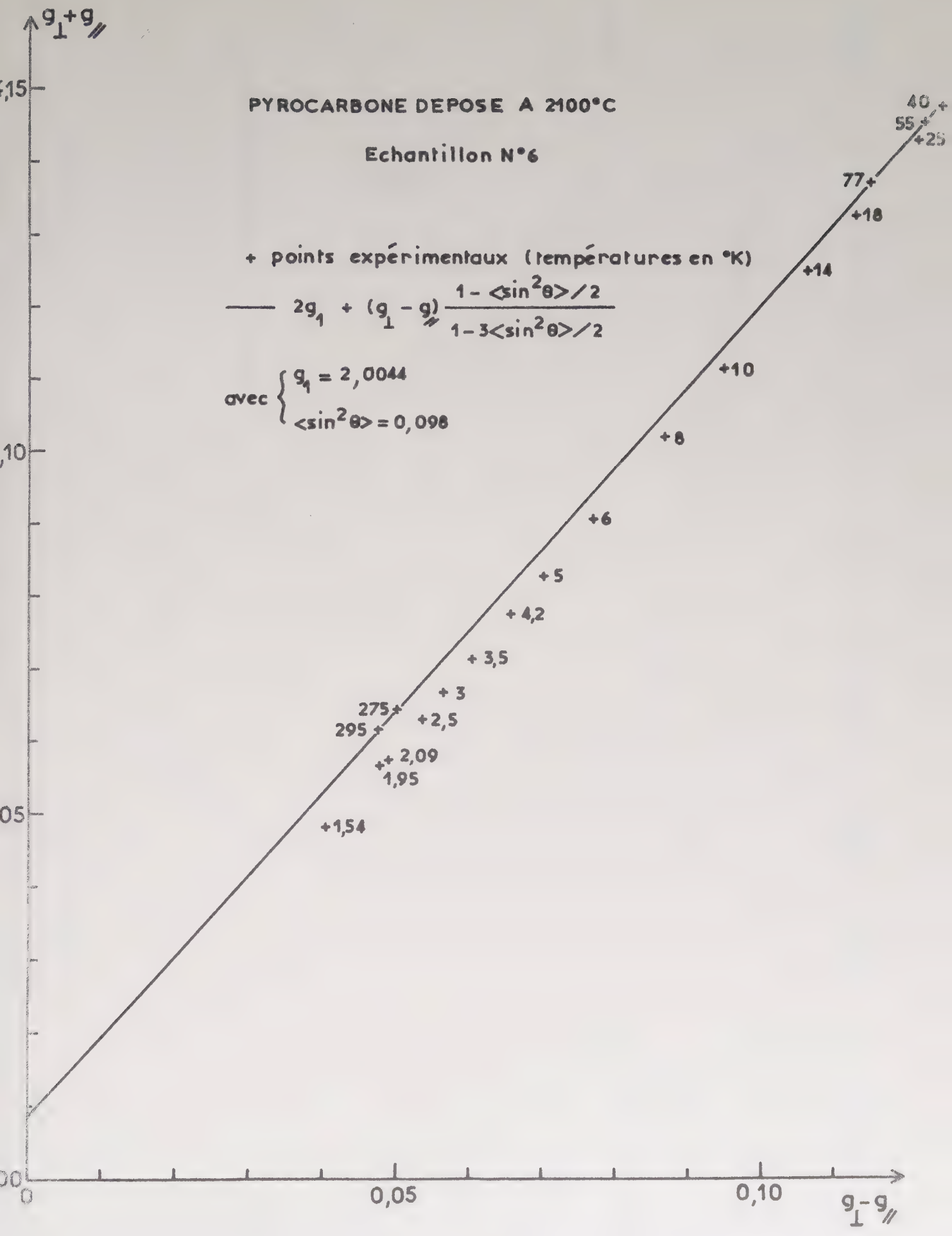

PYROCARBONE DEPOSE A 2100°C
Echantillon N°6
+ points expérimentaux (températures en °K)
$\frac{}{} 2g_1 + (g_\perp - g_{/\!/}) \frac{1 - \langle \sin^2\theta \rangle / 2}{1 - 3\langle \sin^2\theta \rangle / 2}$
avec $\begin{cases} g_1 = 2,0044 \\ \langle \sin^2\theta \rangle = 0,098 \end{cases}$
$g_\perp + g_{/\!/}$
$g_\perp - g_{/\!/}$
0
0,05
0,10
40
55
+25
77
+18
+14
+10
+8
+6
+5
+4,2
+3,5
+3
275
+2,5
295
+2,09
1,95
+1,54

Figure 3-8

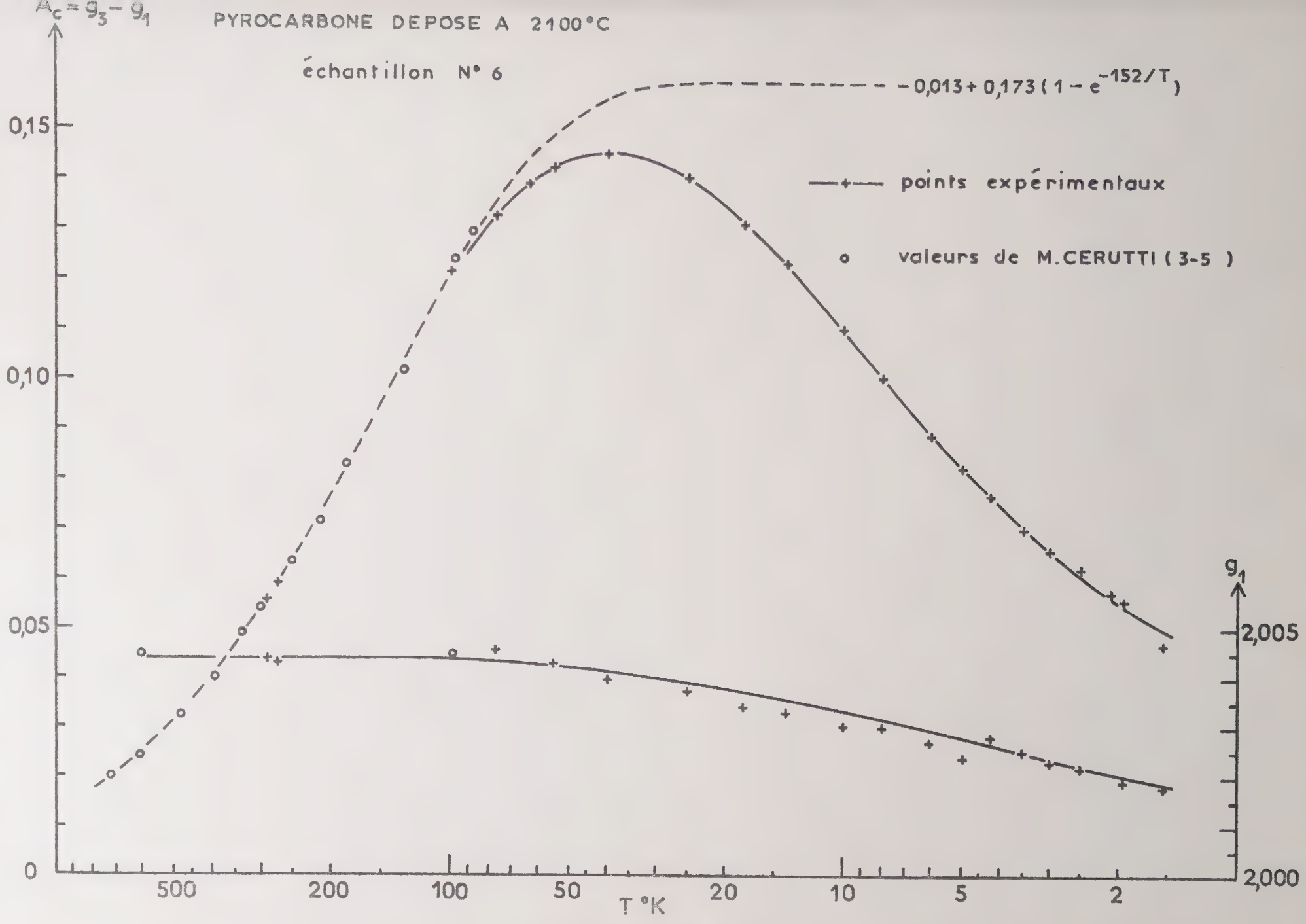

$A_c = g_3 - g_1$
PYROCARBONE DEPOSE A 2100°C
échantillon N° 6
$-0{,}013 + 0{,}173\,(1 - e^{-152/T})$
points expérimentaux
valeurs de M.CERUTTI (3-5)
0,15
0,10
0,05
0
g_1
2,005
2,000
500
200
100
50
20
10
5
2
T °K

Figure 3-9

C'est précisément cette anomalie de A_c vis-à-vis de la loi (3-33) qui nous a amenés à étudier des pyrocarbones recuits à diverses températures ainsi que des pyrographites et un graphite naturel afin de vérifier si elle était due à quelque imperfection de structure des cristallites ou s'il s'agissait en fait d'une propriété intrinsèque du mohocristal de graphite.

3.4.2. Pyrocarbones recuits à diverses températures.

3.4.2.1. Paramètre d'orientation.

Utilisant la méthode dont nous avons rappelé le principe, nous avons étudié une série d'échantillons de pyrocarbone déposé à 2100°C et recuits à des températures comprises entre 2300 et 2900°C. En ce qui concerne l'échantillon recuit à 2900°C, nous n'avons pas pu suivre le signal de R.P.E. en dessous de 100 K en raison de l'augmentation considérable de la largeur de raie aux basses températures pour $\alpha = 0°$.

Les valeurs de $\langle \sin^2\theta \rangle$ déduites de la pente de la droite $g_+ = f(g_-)$ aux hautes températures sont rassemblées sur la figure 3-10 où nous avons fait figurer également les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (3-14) et par M. CERUTTI (3-5). Nos résultats sont en bon accord avec ces derniers et l'on observe bien l'effet de la température de traitement sur la réorientation des cristallites au delà de 2700°C. D'autre part, nous avons pu vérifier l'inhomogénéité du matériau d'origine en prélevant des échantillons dans diverses régions de la plaque de pyrocarbone dont nous disposions : pour les sept échantillons étudiés, $\langle \sin^2\theta \rangle$ est compris entre 0,096 et 0,114, les valeurs les plus faibles étant obtenues au voisinage du plan de dépôt (3-5).

3.4.2.2. Facteur de décomposition spectrale.

Les résultats tirés des relations (3-32) ont été portés sur les figures 3-11 et 3-12 où l'on peut constater que la forme des variations de A_c et g_1 en fonction de la température de mesure possède qualitativement les mêmes caractères que celle du pyrocarbone d'origine, et les valeurs des quantités g_∞, g_o et θ_o obtenues en paramétrant la partie haute température des courbes $A_c = f(T)$ ont été rassemblées dans le tableau 3-2. Les divergences par rapport aux résultats de M. CERUTTI qui apparaissent à partir de H.T.T. = 2630°C peuvent être attribués au fait que les intervalles de température explorés dans les deux séries d'expérien-

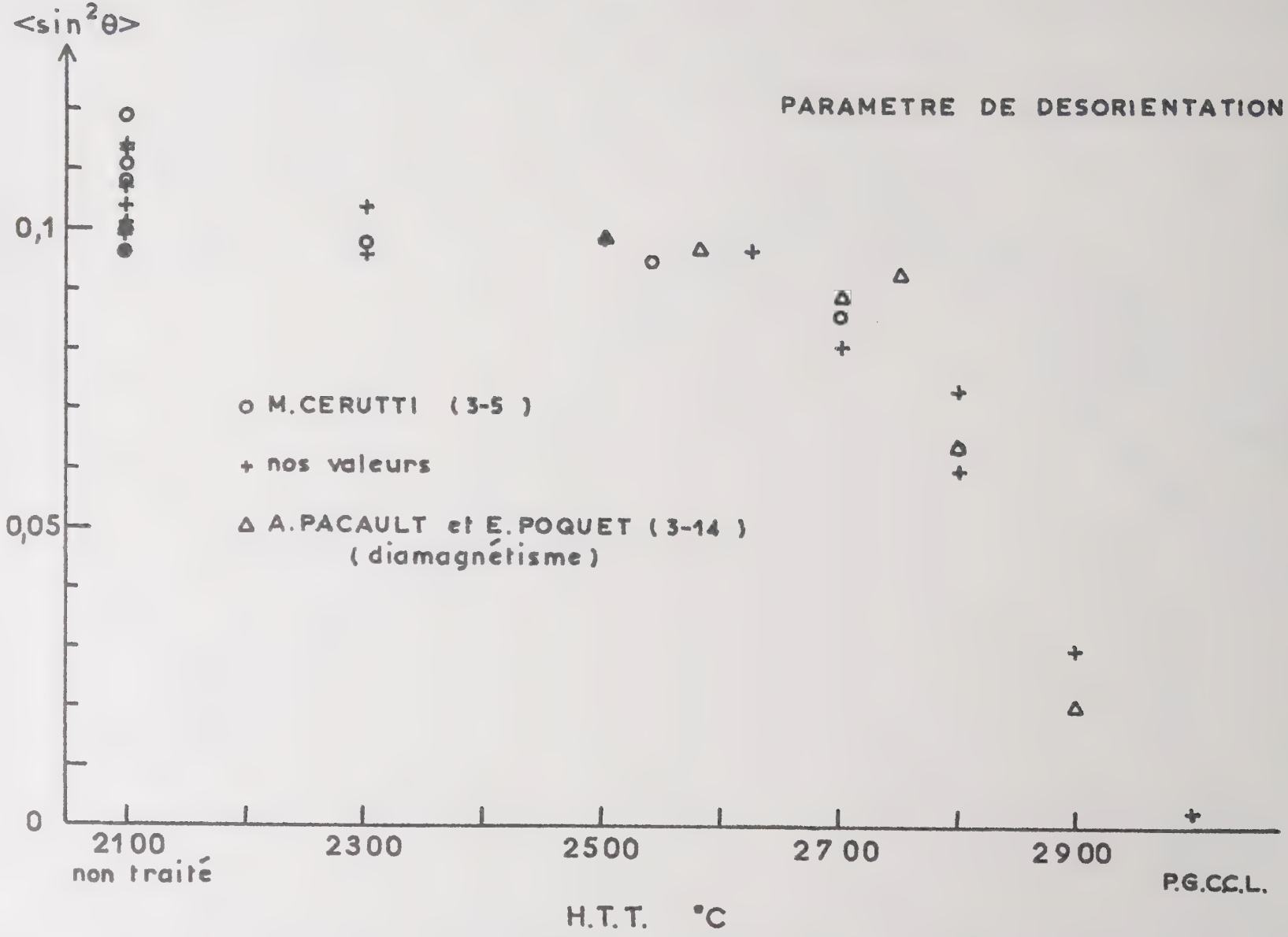

<sin²θ>
PARAMETRE DE DESORIENTATION
0,1
0,05
0
o M.CERUTTI (3-5)
+ nos valeurs
Δ A.PACAULT et E.POQUET (3-14)
(diamagnétisme)
2100
non traité
2300
2500
2700
2900
P.G.CC.L.
H.T.T. °C

Figure 3-10

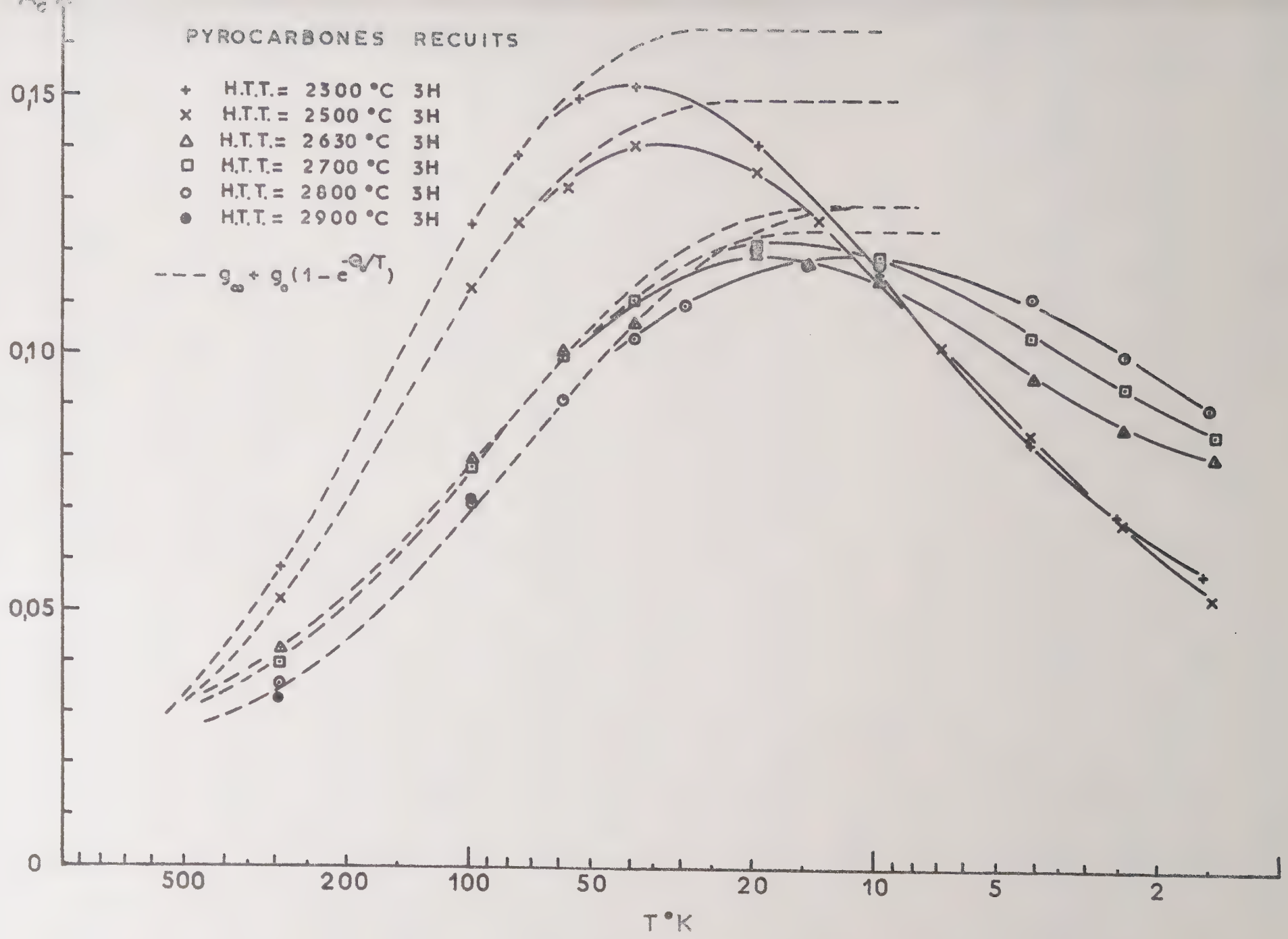

PYROCARBONES RECUITS
+ H.T.T.= 2300 °C 3H
× H.T.T.= 2500 °C 3H
△ H.T.T.= 2630 °C 3H
□ H.T.T.= 2700 °C 3H
○ H.T.T.= 2800 °C 3H
● H.T.T.= 2900 °C 3H
--- $g_\infty + g_0(1-e^{-\Theta/T})$
0,15
0,10
0,05
0
500
200
100
50
20
10
5
2
T °K

Figure 3-11

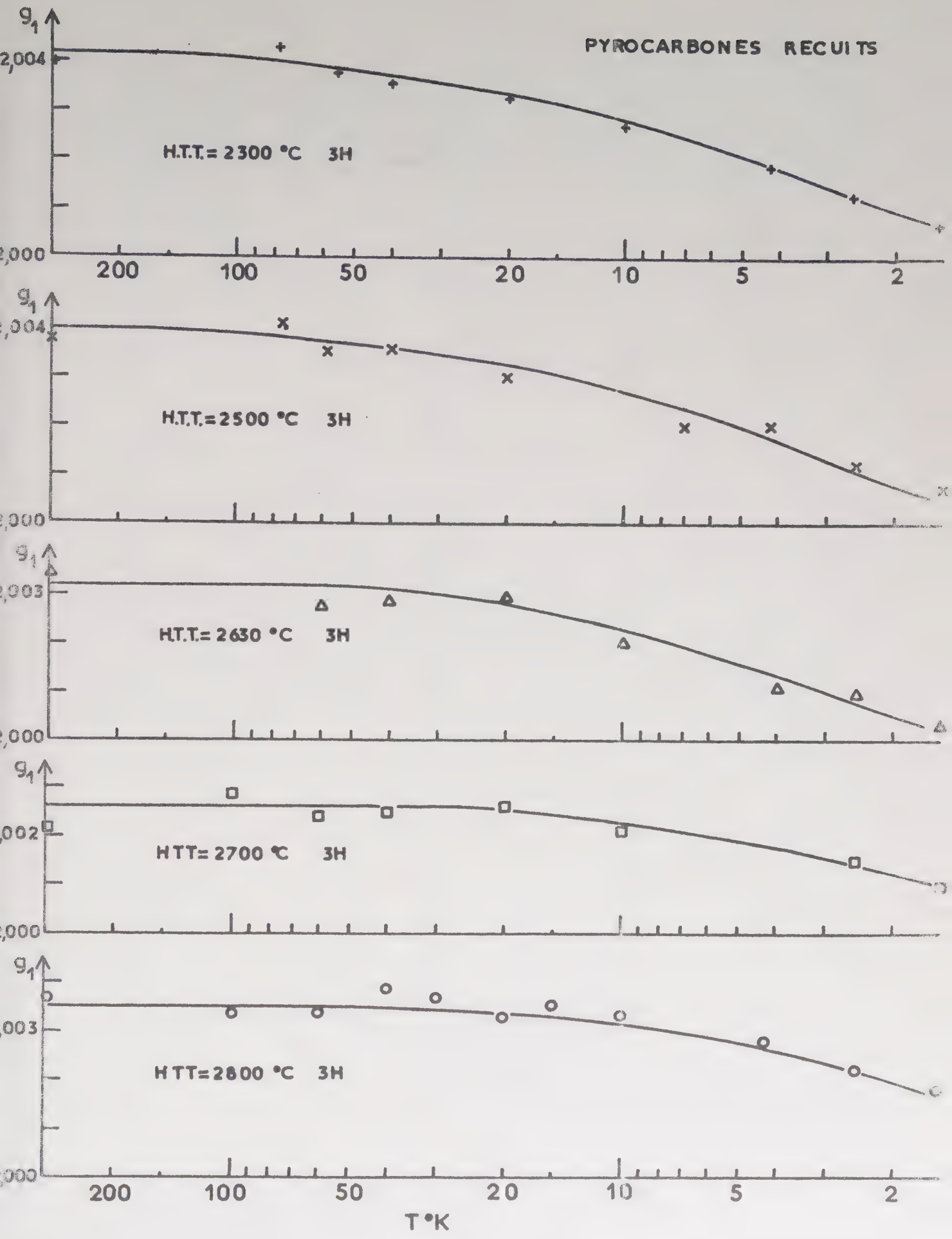

PYROCARBONES RECUITS
H.T.T.= 2300 °C 3H
H.T.T.= 2500 °C 3H
H.T.T.= 2630 °C 3H
HTT= 2700 °C 3H
HTT= 2800 °C 3H
200
100
50
20
10
5
2
T°K

Figure 3-12

		Pyrocarbone déposé à 2100° C	H.T.T. 2300° C 3 h	H.T.T. 2500° C 3 h	H.T.T. 2630° C 3 h	H.T.T. 2700° C 3 h	H.T.T. 2800° C 3 h
g_∞	M. CERUTTI	- 0,014	- 0,021	- 0,009	/	- 0,003	- 0,003
	nos valeurs	- 0,013	- 0,014	$- 0,009_7$	$+ 0,016_1$	+ 0,016	$+ 0,012_1$
g_o	M.CERUTTI	0,174	0,181	0,129		0,078	0,078
	nos valeurs	0,173	0,178	0,160	$0,113_9$	0,109	$0,117_9$
Θ_o (°K)	M. CERUTTI	155	160	161	/	175	185
	nos valeurs	152	154	145	80	81	63,7
Θ_o'(°K)	diamagnetisme (3-12)	165	/	165		165	198

Tableau 3-2

Paramètres de la loi $A_c = g_\infty + g_o (1 - e^{-\Theta_o/T})$

ces ne se recouvrent que sur une faible gamme. En outre, la justification théorique de la loi (3-33), qui résulte d'une relation linéaire entre l'anisotropie de χ_d et A_c, découle d'un modèle de graphite bidimensionnel. Et l'on sait par ailleurs que l'organisation tridimensionnelle du réseau cristallin se manifeste nettement à partir de H.T.T. ≃ 2600°C (apparition de la modulation 101 dans les bandes de diffraction des rayons X : réf. 3-18).

D'autre part, la décroissance relative de A_c aux basses températures s'estompe au fur et à mesure que l'on fait croitre la température de traitement, ce qui semblerait à priori indiquer que ce phénomène reflète une propriété de la cristallite qui doit disparaitre lorsque l'organisation tridimensionnelle est parfaite, c'est-à-dire dans le graphite monocristallin.

3.4.3. Pyrographites et graphite naturel.

3.4.3.1. Problèmes expérimentaux.

L'observation de la R.P.E. aux basses températures dans des matériaux graphitiques possédant des propriétés quasi-monocristallines se heurte à des difficultés techniques que nous attribuons à leur forte magnétorésistance, qui est maximale lorsque $\alpha = 0$, c'est-à-dire lorsque le champ magnétique statique est parallèle à l'axe c (3-39). On peut facilement se rendre compte de cet effet en considérant la puissance absorbée par l'échantillon, qui est proportionnelle à l'impédance de surface (3-40) :

$$P_{abs} \propto \frac{1}{\sigma_X \, \delta_Z} \left[1 + 2\Pi(\chi' + \chi'')\right]$$

$$\propto \rho_X^{1/2} \left[1 + 2\Pi(\chi' + \chi'')\right] \qquad \text{(Cf. formule 2-31).}$$

Nous supposerons pour simplifier qu'il n'y a pas de diffusion des porteurs de charge, la puissance absorbée par le système de spins est donc proportionnelle à $\chi' + \chi''$. Le signal S(H) observé après détection synchrone à la fréquence de modulation du champ magnétique statique H_o est proportionnel à dP_{abs}/dH_o soit, si l'on suppose que $\chi' + \chi''$ et ρ_X dépendent tous deux du champ magnétique appliqué :

$$S(H) = 4\Pi \, \rho_X^{1/2} \frac{d(\chi' + \chi'')}{dH_o} + \rho_X^{-1/2} \frac{d\,\rho_X}{dH_o} \qquad (3\text{-}34) \; .$$

Le premier terme est le signal de R.P.E.; il vient s'y superposer un signal parasite dépendant de la dérivée de la résistivité par rapport au champ magnétique. Si la magnétorésistance varie avec le champ magnétique en suivant une loi de la forme:

$$\frac{\rho_X - \rho_{X0}}{\rho_{X0}} = R\, H_o^r ,$$

nous aurons :

$$S(H) = \rho_X^{1/2}\left[4\pi \frac{d(\chi' + \chi'')}{dH_o} + \frac{r\, R\, H_o^{r-1}}{1 + RH_o^r} \right]$$

$$= \rho_X^{1/2} \left(S_1 + S_2 \right) \qquad (3\text{-}35)$$

avec à la résonance :

$$S(H_R) \simeq \rho_X^{1/2}(H_R)\left[32 \frac{H_R}{\Delta H^2} \chi_o + S_2(H_R) \right] \qquad (3\text{-}36).$$

Le terme parasite a donc pour effet de décaler la ligne de base d'une quantité qui dépend de H_o. En conséquence:

- La ligne de base sera inclinée et non rectiligne si l'exploration en champ nécéssitée par la largeur ΔH de la raie à observer devient importante;

- La variation de résistivité, conséquence de l'exploration en champ, se traduit par une variation du coefficient de couplage de la cavité de mesure donc du niveau moyen de la puissance réfléchie qui peut atteindre des valeurs telles que l'on sorte des limites de linéarité des chaines d'amplification du récepteur.

Ce dernier effet peut être considérablement atténué en asservissant la commande de couplage de la cavité de manière à maintenir fixe le niveau du signal de moyenne fréquence à la sortie de l'amplificateur (Cf.§ 1.3.2.2.).

Pour comparer l'amplitude du signal utile au décalage de la ligne de base et à son inclinaison, nous prendrons les valeurs numériques suivantes :

$$H_R = 3800 \text{ G} , \quad \Delta H = 50 \text{ G} , \quad \chi_o = 2.10^{-8} \text{ u.e.m. cm}^{-3}$$

qui correspondent au pyrographite P.G.C.C.L. à 4,2 K pour $\alpha = 0$.

On trouve :

$$S_1(H_R) \simeq 0{,}9.10^{-6} .$$

On a par ailleurs (réf. 3-19):

$$r = 1 \quad , \quad R = 3{,}6.10^{-3} \ G^{-1},$$

d'où :

$$S_2(H_R) \simeq 2{,}4.10^{-4} \ ,$$

soit :

$$S_2/S_1 \simeq 270 .$$

Pour observer convenablement le signal de R.P.E., il faut une exploration en champ égale à au moins deux fois la largeur de raie; l'inclinaison de la ligne de base correspondant à cette excursion sera :

$$\Delta S_2 = 2S_2 \frac{\Delta H}{H_R} \simeq 6{,}3.10^{-6} \ ,$$

soit :

$$\Delta S_2/S_1 \simeq 7 \ .$$

Ces estimations donnent un bon ordre de grandeur des valeurs que nous avons observées expérimentalement.

Quoique beaucoup plus faible, l'effet de magnétorésistance se manifeste également dans les pyrocarbones où nous avons trouvé (pour $\alpha = 0$):

$S_2/S_1 \simeq -1$ (à 4,2 K) pour le pyrocarbone déposé à 2100°C;

$S_2/S_1 = \pm\varepsilon$ (suivant la température de mesure) pour le pyrocarbone recuit à 2500°C;

$S_2/S_1 \simeq +1$ (à 4,2 K) pour le pyrocarbone recuit à 2800°C.

Les signes de ces rapports sont conformes aux résultats des études des propriétés galvanomagnétiques qui ont été effectuées dans ces matériaux.

La gêne apportée par cet effet pour la détermination du facteur g et de la largeur de raie dans le P.G.C.C.L. et dans le graphite naturel rend les mesures très imprécises au dessous de 10 K. A 4,2 K, nous n'avons pu observer la raie de résonance du H.O.P.G. lorsque α était inférieur à 60°, valeur au delà de laquelle la raie s'élargit considérablement.

3.4.3.2. Résultats relatifs au facteur g.

La loi de variation $g = g_{/\!/} \sin^2\alpha + g_{\perp} \cos^2\alpha$ trouvée pour les

pyrocarbones est également vérifiée par l'expérience dans les pyrographites et les paillettes de graphite naturel. Pour obtenir les valeurs de g_1, g_3 et $\langle \sin^2\theta \rangle$, nous avons donc adopté la même méthode que pour les pyrocarbones, en traçant la fonction $g_+ = f(g_-)$. Nous trouvons une droite pour tous les types de matériaux étudiés: l'ordonnée à l'origine est $2g_1$, et la pente, très voisine de 1, est $1 + \langle \sin^2\theta \rangle$ (expressions 3-31). g_1 et $\langle \sin^2\theta \rangle$ sont donc indépendants de la température de mesure et ont pour valeurs:

pyrographite P.G.C.C.L. :

$g_1 = 2{,}0032 \pm 0{,}0003$ $\qquad$ $\langle \sin^2\theta \rangle = 0{,}003 \pm 0{,}001$;

pyrographite H.O.P.G. et graphite de Madagascar en paillettes.

$g_{/\!/} \# g_1 = 2{,}0027 \pm 0{,}0003$ $\qquad$ ($g_\perp \# g_3$) $\qquad$ $\langle \sin^2\theta \rangle < 0{,}001$.

Cette dernière valeur de g_1 est celle du monocristal de graphite, pour lequel WAGONER donne $g_1 = 2{,}0026 \pm 0{,}0002$. La détermination de $\langle \sin^2\theta \rangle$ est peu précise par cette méthode lorsque la dispersion angulaire est très faible; l'ordre de grandeur trouvé ici pour le P.G.C.C.L. est un peu supérieur à celui que donnent J.MAIRE et coll. (3-16), soit $\langle \sin^2\theta \rangle = 10^{-3}$ (ce qui correspond à une désorientation moyenne de 2°).

Nous avons rassemblé sur la figure 3-13 les résultats concernant l'anisotropie $g_3 - g_1$. Les points relatifs au graphite de Madagascar correspondent à un ensemble de paillettes soigneusement appliquées sur le fond de la cavité de mesure. Les barres d'erreur marquées 1 et 2 correspondent à deux séries d'échantillons prélevés dans deux blocs de P.G.C.C.L. différents.

L'augmentation de $g_3 - g_1$ en fonction de 1/T pour les températures supérieures à 20 K est conforme à la théorie de M^{c} CLURE et YAFET (3-41). Ces auteurs ont en effet calculé la variation de $g_3 - g_1$ avec la température à partir de paramètres de bandes déduits des mesures effectuées par WAGONER sur le graphite monocristallin (3-24) entre 77 K et 900 K. Les paillettes de graphite naturel et les cristallites de pyrographite peuvent donc à cet égard être considérées comme des monocristaux.

Nous constatons pour le P.G.C.C.L. et les paillettes de graphite une forte décroissance de $g_3 - g_1$ aux basses températures. Cette décroissan-

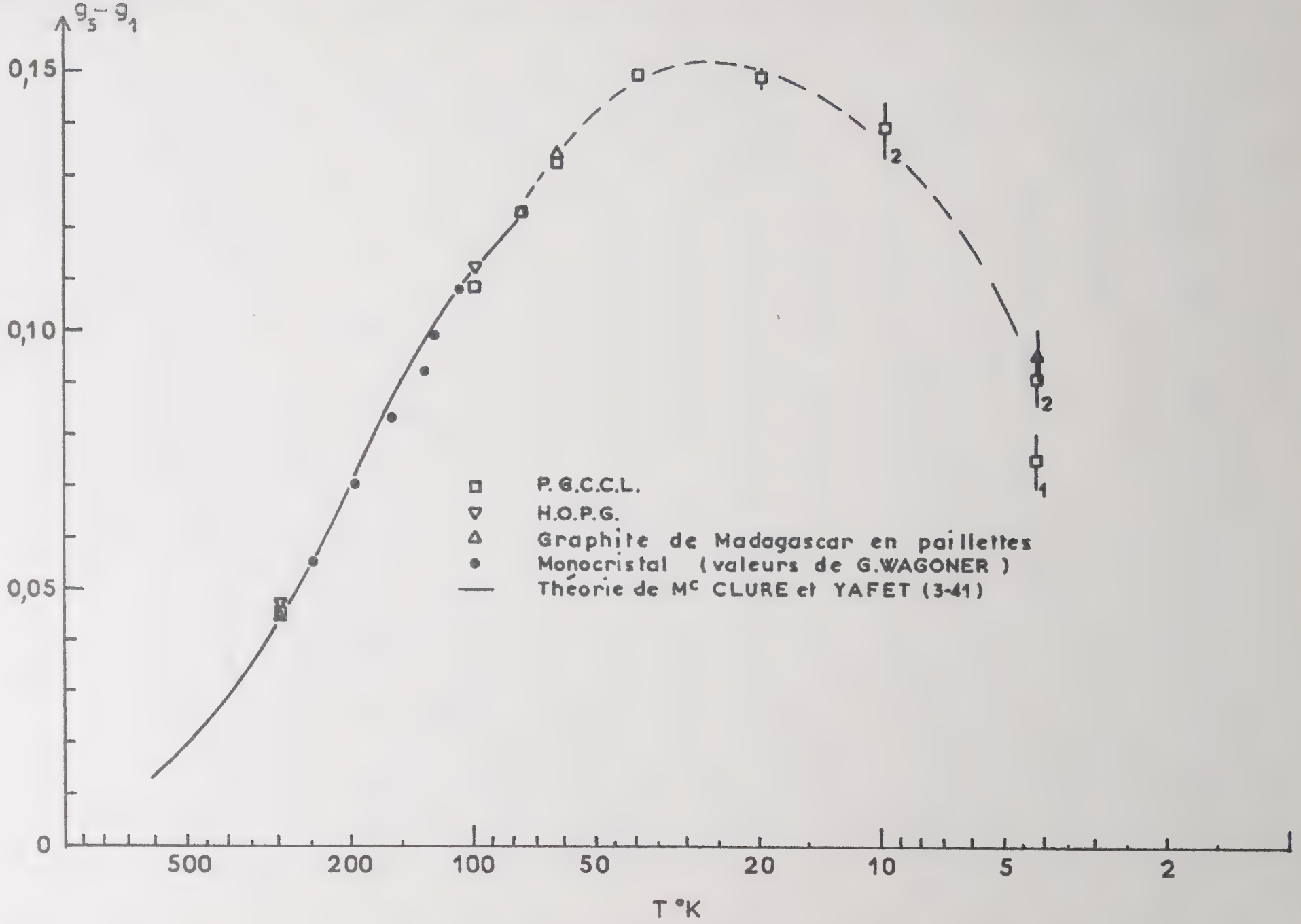

$g_3 - g_1$
0,15
0,10
0,05
0
500
200
100
50
20
10
5
2
T °K
P.G.C.C.L.
H.O.P.G.
Graphite de Madagascar en paillettes
Monocristal (valeurs de G.WAGONER)
Théorie de Mc CLURE et YAFET (3-41)

Figure 3-13

ce est aussi importante en valeur relative que celle du pyrocarbone déposé à 2100°C (figure 3-9).

3.5. LARGEUR DE RAIE.

3.5.1. Variation en fonction de l'angle α.

Les remarques faites au paragraphe 3.2.3. sur le comportement de la largeur de raie avec l'angle α dans un échantillon de pyrocarbone déposé à 2100°C (T = 4,2 K) restent valables pour les pyrocarbones recuits et à toutes les températures de mesure. La loi (expression 3-8) :

$$\Delta H = \Delta H_{//} + (\Delta H_{\perp} - \Delta H_{//})\cos^2\alpha + \delta H \sin^2 2\alpha$$

est en général bien vérifiée (figures 3-14 et 3-15). Le terme d'élargissement $\Delta H \sin^2 2\alpha$ provient de la désorientation des cristallites; il résulte, comme nous l'avons vu, d'un effet de rétrécissement par le mouvement des porteurs de charges. Le temps de corrélation correspondant peut être calculé à l'aide de l'expression (3-30). Nous avons rassemblé dans le tableau 3-3 les valeurs de ce temps de corrélation; elles sont déduites des paramètres de largeur pour $\alpha = \Pi/4$. Nous y avons également fait figurer les valeurs de $y = \omega_m/\omega_p$ et de T_2 (pour $\alpha = \Pi/4$), afin de pouvoir tester la validité des hypothèses du mouvement rapide, soit : $y > 2$ et $\tau_c \ll T_2$. Ces conditions sont dans l'ensemble remplies d'une manière satisfaisante, sauf pour le pyrocarbone recuit à 2900°C où τ_c et T_2 sont voisins. Il ne peut donc y avoir dans ce dernier cas de corrélations entre les cristallites: le spectre de R.P.E. résulte simplement de la superposition des réponses des cristallites, conformément à l'étude du chapitre II.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer à la fin du paragraphe 2.3.5., il est possible de déterminer la valeur de $\langle \sin^2\theta \rangle$ en comparant la largeur de raie $\Delta H(\Pi/4)$ à la largeur théorique $\Delta L(\Pi/4)$ que l'on observerait pour la cristallite individuelle: il suffit d'admettre pour cela que la raie observée résulte du produit de convolution entre une lorentzienne de largeur ΔL et une gaussienne de largeur

$$\Delta G = 2(\langle \sin^2\theta \rangle /2)^{1/2} \quad \text{(entre points d'inflexion).}$$

Lorsque θ est suffisamment petit, cette méthode peut être généralisée pour

PYROCARBONE DEPOSE A 2100 °C

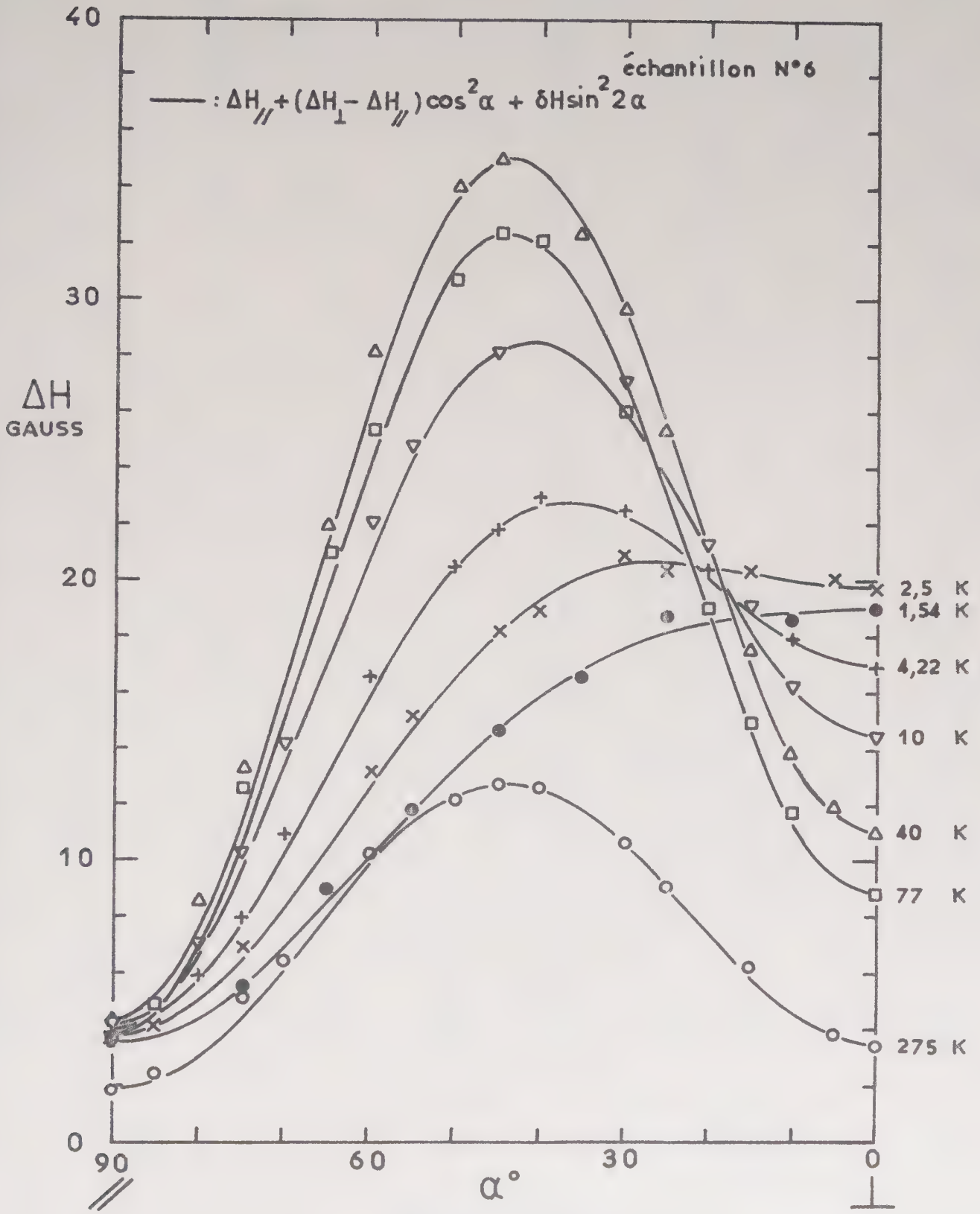


Figure 3-14

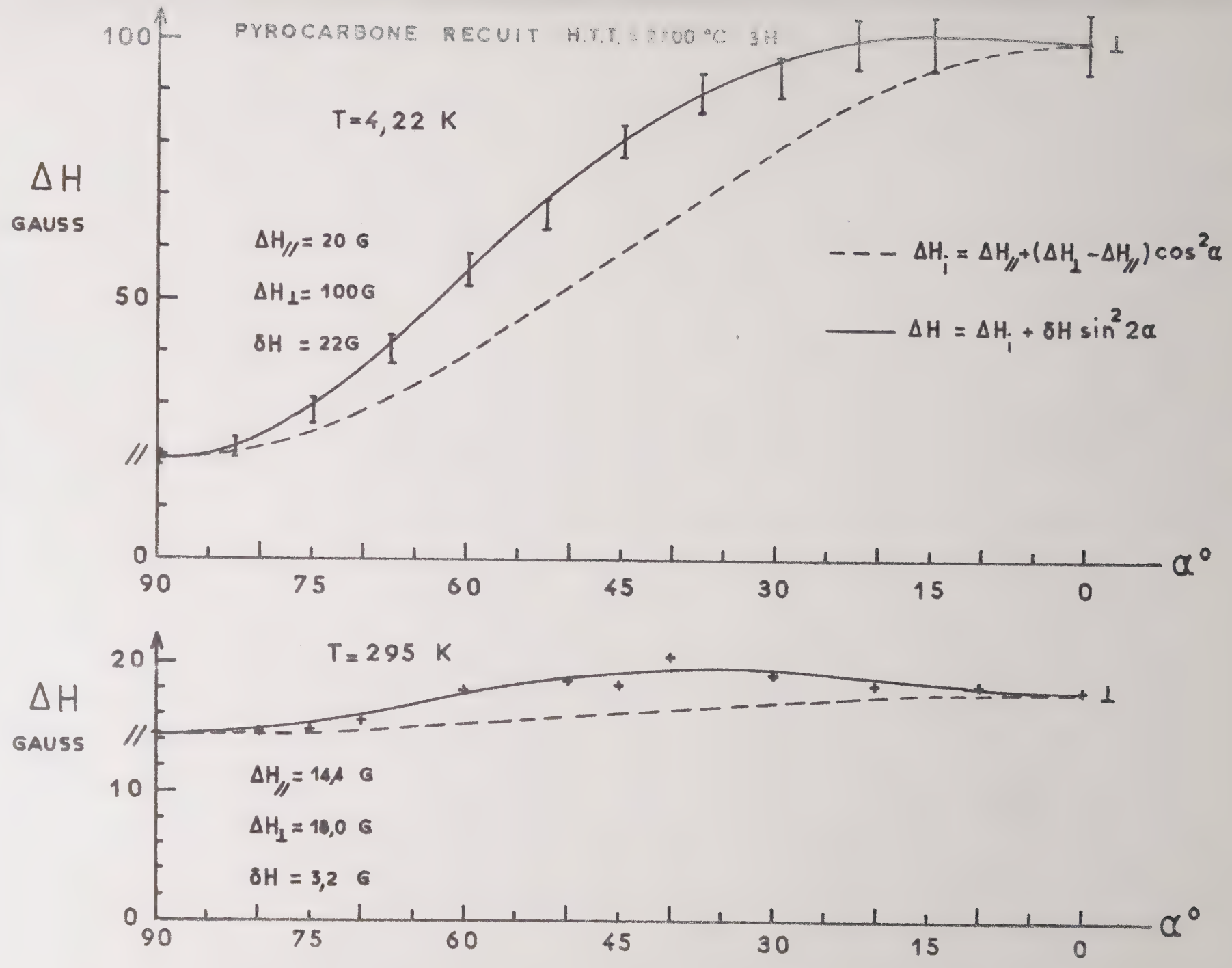

PYROCARBONE RECUIT H.T.T. = 2700 °C 3H
T=4,22 K
ΔH GAUSS
100
50
0
//
⊥
ΔH// = 20 G
ΔH⊥ = 100G
δH = 22G
--- ΔHi = ΔH// + (ΔH⊥ - ΔH//) cos²α
—— ΔH = ΔHi + δH sin² 2α
90 75 60 45 30 15 0 α°
T = 295 K
ΔH GAUSS
20
10
0
//
⊥
ΔH// = 14,4 G
ΔH⊥ = 18,0 G
δH = 3,2 G
90 75 60 45 30 15 0 α°

Figure 3-15

T (K)	$10^{10} \cdot \tau_c$ (s)	$10^{8} \cdot T_2$ (s)	$y = \frac{\omega_m}{\omega_p}$	
275	4,7	8,9	4,9	Pyrocarbone déposé à 2100° C
77	2,5	3,6	4,1	
40	2,15	3,0	4,4	
10	2,6	2,4	4,7	
4,22	3,2	2,2	5,5	
2,5	2,7	1,9	8,0	
1,54	2,5	1,9	11,5	
294	2,7	5,2	8,5	
78	1,5	2,3	6,6	
40	1,3	1,75	6,9	Pyrocarbone recuit
10	1,5	1,25	7,8	H.T.T. = 2300° C 3h
,22	1,9	1,3	8,8	
,57	1,9	1,3	10,5	
,54	1,8	1,25	13,4	
296	1,65	2,8	15,3	
77	1,2	1,6	8,9	
40	0,7	1,2	13,7	Pyrocarbone recuit
14	0,7	1,05	15,9	H.T.T. = 2500° C 3h
7	0,85	1,1	15,3	
4,22	1,0	1,0	15,6	
2,50	1,4	1,1	14,3	
1,50	1,9	1,2	12,9	
294	3,5	0,67	9,2	Pyrocarbone recuit
100	1,2	0,52	14,5	H.T.T. = 2630° C 3h
20	1,75	0,40	7,2	
295	6,7	1,5	7,5	Pyrocarbone recuit
1,22	4,7	0,35	3,5	H.T.T. = 2800° C 3h
1,53	3,6	0,40	5,2	
295	50	0,38	1,5	Pyrocarbone recuit
100	10	0,25	3,3	H.T.T. = 2900° C 3h

Tableau 3-3

α quelconque en prenant (Cf. fin du paragraphe 2.2.3.) :

$$\Delta G'(\alpha) = 2(2M_2 \mathrm{Log}2)^{1/2} = 2 \sin 2\alpha \, (\langle \sin^2\theta \rangle \mathrm{Log}2)^{1/2} \quad .$$

Utilisant les résultats des mesures de largeur pour diverses valeurs de α, nous trouvons dans le pyrocarbone recuit à 2900°C:

$\langle \sin^2\theta \rangle = 0{,}035 \pm 0{,}002$ à T = 296 K ;

$\langle \sin^2\theta \rangle \simeq 0{,}01$ à T = 100 K .

En ce qui concerne la première valeur, l'accord est bon avec le résultat obtenu au paragraphe 3.4.1. à partir des variations du facteur g avec la température (soit 0,03). La valeur plus faible obtenue à 100 K est entachée d'une incertitude importante en raison de la faiblesse du signal de R.P.E. . En outre, on commet une certaine erreur dans la détermination de ΔH en admettant que la raie est dysonienne.

Nous avons également appliqué cette méthode pour calculer $\langle \sin^2\theta \rangle$ dans le pyrographite et le graphite en paillettes (la méthode du paragraphe 3.4.1. est alors très imprécise). Nous trouvons :

P.G.C.C.L. $\langle \sin^2\theta \rangle = 0{,}0018 \pm 0{,}0003$ (entre 20 K et 300 K);

paillettes $\langle \sin^2\theta \rangle = 0{,}00075 \pm 0{,}00015$ (entre 60 K et 300 K).

L'allure des courbes $\Delta H = f(\alpha)$ est donnée sur la figure 3-16, elle justifie la validité d'application de la méthode précédente.

3.5.2. Valeurs principales.

Les valeurs principales ΔH_1 et ΔH_3 de la largeur de raie d'une cristallite sont approximativement égales aux valeurs expérimentales $\Delta H_{//}$ et $\Delta H_{\perp}$. Nous avons vu en effet que l'élargissement résultant de la désorientation des cristallites était proportionnel à $M_2 \propto \sin^2 2\alpha$ (ou à $\sqrt{M_2}$ en l'absence d'effet de rétrécissement). Cependant, si l'on pousse le développement de M_2 jusqu'au deuxième ordre en θ^2, on trouve :

$$M_2 = \frac{1}{2}\langle \sin^2\theta \rangle \sin^2 2\alpha - \frac{1}{2}\langle \sin^4\theta \rangle \sin^2 2\alpha +$$

$$+ (\langle \sin^4\theta \rangle - \langle \sin^2\theta \rangle^2)\cos^4\alpha + \frac{1}{4}\left(\frac{3}{2}\langle \sin^4\theta \rangle - \langle \sin^2\theta \rangle^2 \right)\sin^4\alpha \, .$$

En utilisant les valeurs approchées :

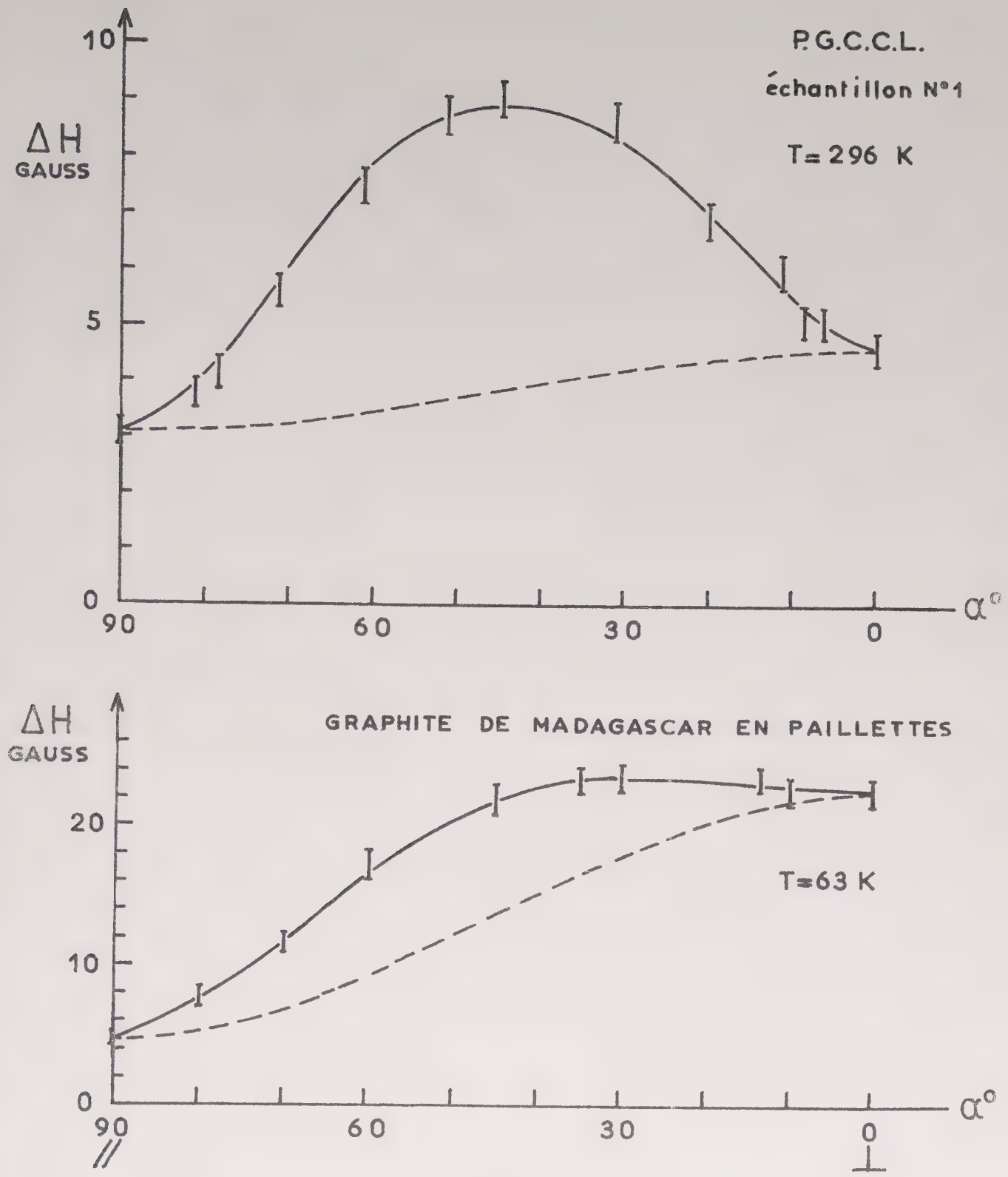

P.G.C.C.L.
échantillon N°1
T= 296 K
ΔH
GAUSS
10
5
0
90
60
30
0
α°
GRAPHITE DE MADAGASCAR EN PAILLETTES
ΔH
GAUSS
20
10
0
T=63 K
90
60
30
0
α°
----- ΔL = ΔH// + (ΔH⊥ − ΔH//) cos²α
——— Δ(G * L) avec ΔG = Ac (<sin²θ> Log 2)^1/2 sin 2α

Figure 3-16

$$\langle \sin^2\theta \rangle \simeq \theta^2 \quad \text{et} \quad \langle \sin^4\theta \rangle \simeq 2\theta^4 ,$$

il vient

$$M_2 = \frac{\theta^2}{2}\left[\sin^2 2\alpha + \theta^2\left(2\cos^4\alpha + \sin^4\alpha - \sin^2 2\alpha\right)\right] \qquad (3\text{-}37).$$

Une meilleure approximation de ΔH_1 et de ΔH_3 peut alors être obtenue avec les valeurs corrigées :

$$\Delta H'_{/\!/} = \Delta H_{/\!/} - \theta^2 \delta H \qquad \text{et} \qquad \Delta H'_{\perp} = \Delta H_{\perp} - 2\theta^2 \delta H \qquad (3\text{-}38).$$

Cette correction est surtout sensible pour le pyrocarbone déposé à 2100°C; $\Delta H_{/\!/}$ et $\theta^2 \delta H$ sont en effet du même ordre de grandeur à la température ambiante.

Nous avons tracé les variations de $\Delta H'_{/\!/}$ et de $\Delta H'_{\perp}$ en fonction de la température de mesure (figures 3-17 à 3-19). Comme nous l'avons fait pour A_c, nous distionguerons également deux régions. Dans la région des hautes températures, ces variations sont de la forme :

$$\Delta H'_{/\!/} \propto T^{-\beta_{/\!/}} \text{ avec } 0{,}1 < \beta_{/\!/} < 0{,}5$$
$$\Delta H'_{\perp} \propto T^{-\beta_{\perp}} \text{ avec } 0{,}3 < \beta_{\perp} < 1 \qquad \text{(voir tableau 3-4)}$$

Aux basses températures, la largeur de raie $\Delta H'_{\perp}$ tend vers une constante (ou décroit légèrement). La largeur de raie $\Delta H'_{/\!/}$ passe par un maximum, puis décroit. Ces variations présentent donc une certaine analogie avec celles de l'anisotropie du facteur g.

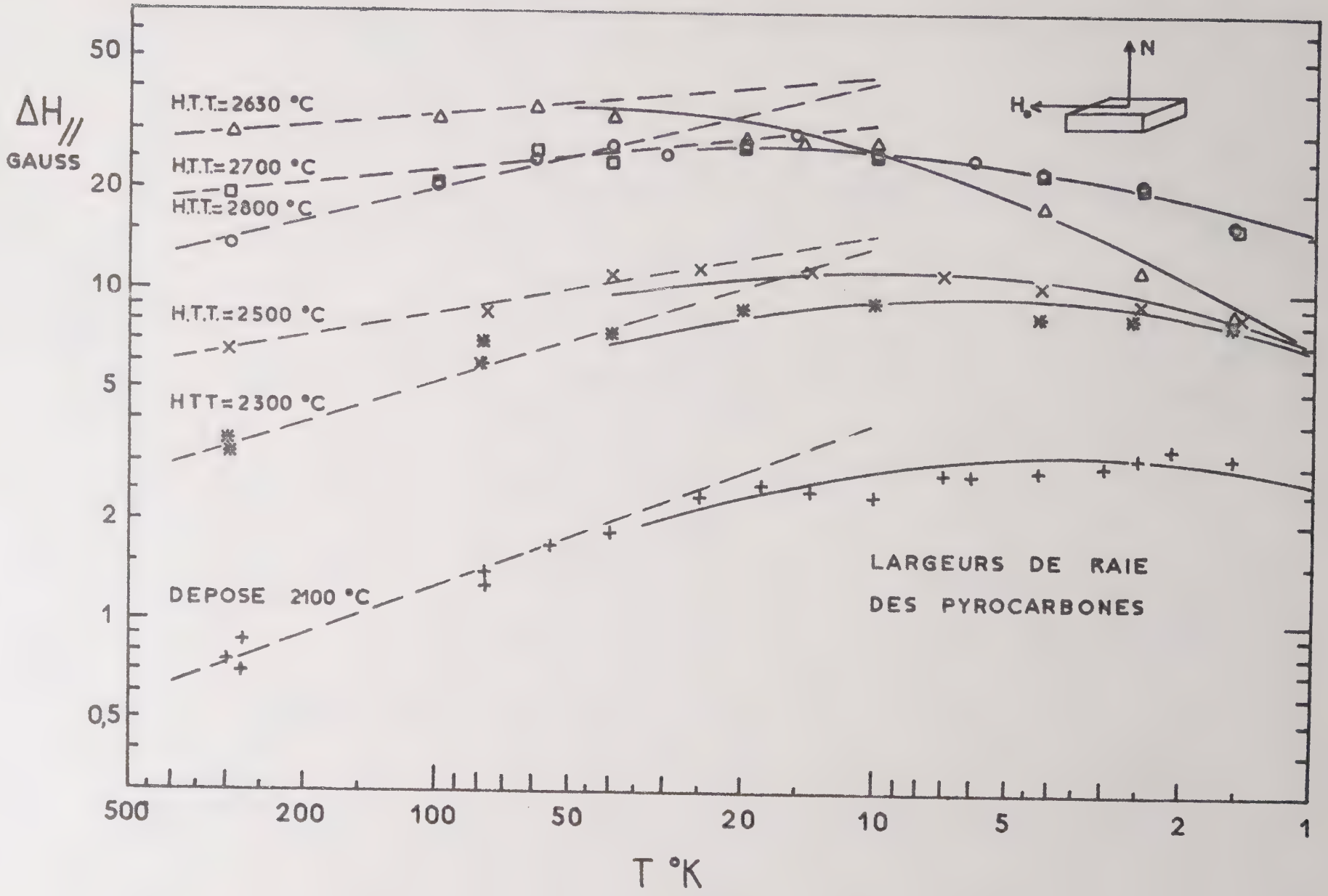

ΔH//
GAUSS
50
20
10
5
2
1
0,5
H.T.T.= 2630 °C
H.T.T.= 2700 °C
H.T.T.= 2800 °C
H.T.T.= 2500 °C
HTT= 2300 °C
DEPOSE 2100 °C
N
H
LARGEURS DE RAIE
DES PYROCARBONES
500
200
100
50
20
10
5
2
1
T °K

Figure 3-17

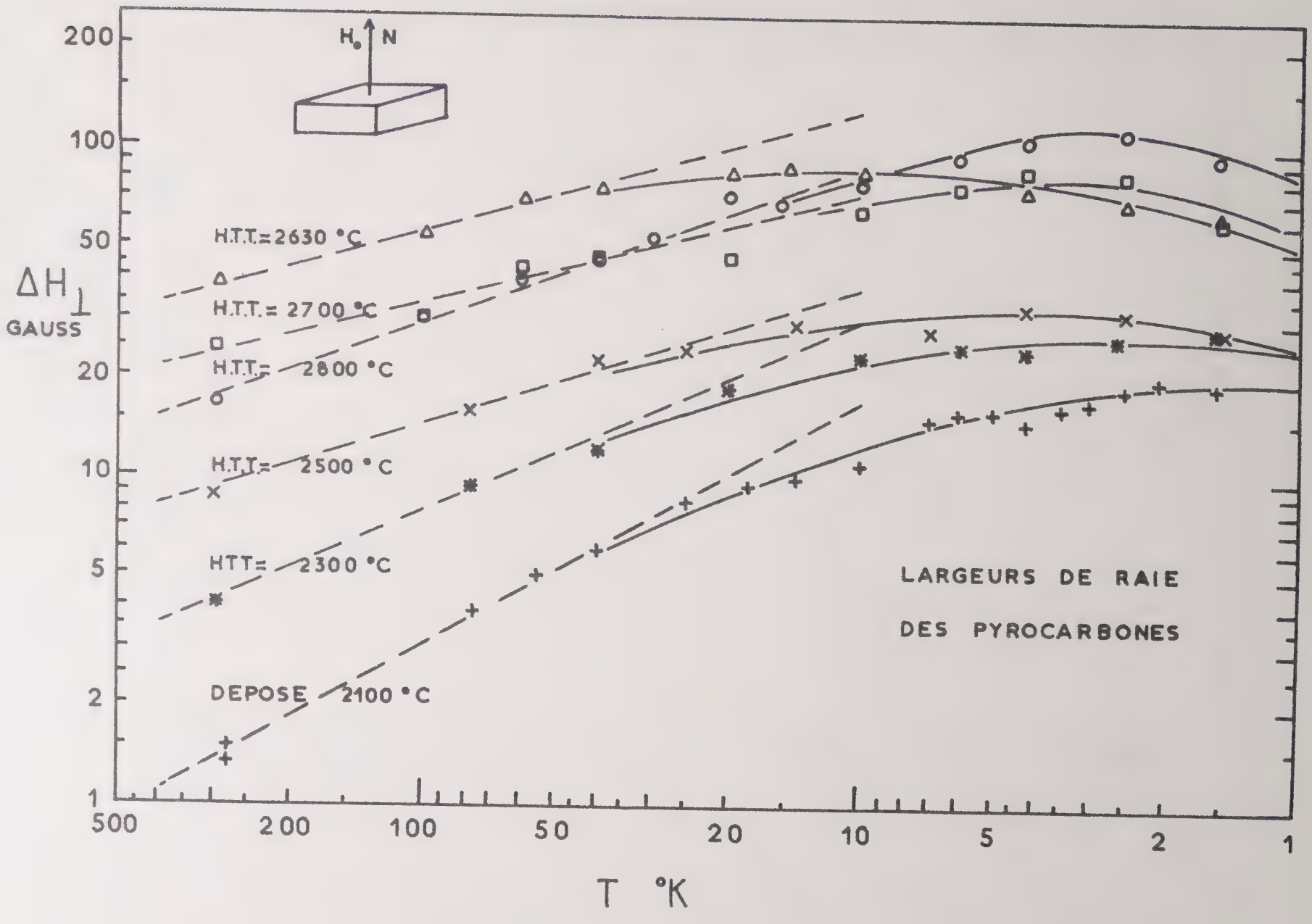

200
100
50
20
10
5
2
1
$\Delta H_\perp$
GAUSS
H_0
N
H.T.T.=2630 °C
H.T.T.= 2700 °C
H.T.T.= 2800 °C
H.T.T.= 2500 °C
HTT= 2300 °C
DEPOSE 2100 °C
LARGEURS DE RAIE
DES PYROCARBONES
500
200
100
50
20
10
5
2
1
T °K

Figure 3-18

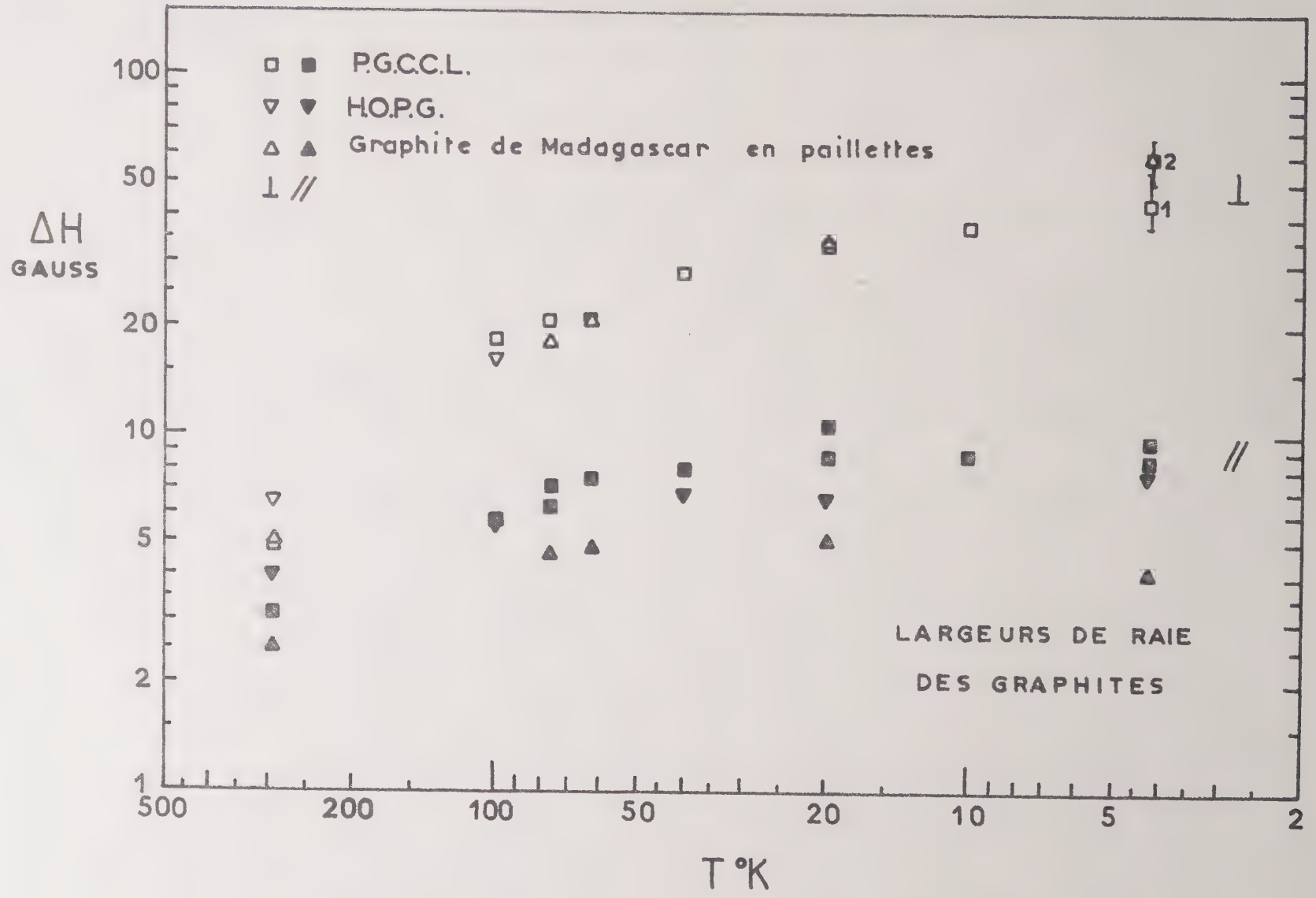

P.G.C.C.L.
H.O.P.G.
Graphite de Madagascar en paillettes
⊥ //
ΔH
GAUSS
100
50
20
10
5
2
1
500
200
100
50
20
10
5
2
T °K
1
2
⊥
//
LARGEURS DE RAIE
DES GRAPHITES

Figure 3-19

	Pyrocarbone déposé à 2100°C	H.T.T.=2300°C 3 h	H.T.T.=2500°C 3 h	H.T.T.=2630°C 3 h	H.T.T.=2700°C 3 h	H.T.T.=2800°C 3 h	P.G.C.C.L.
$\beta_{//}$	0,5	0,38	0,24	0,12	0,15	0,32	0,50
$\beta_{\perp}$	0,75	0,57	0,41	0,37	0,33	0,47	0,95

Tableau 3-4

ANNEXE 3 - 1

PROCESSUS DE GAUSS - MARKOV

La fonction $\Delta\Omega\ (t)$ de la formule (3-17) étant supposée gaussienne, la fonction $Y\ (t,\tau) = \int_t^{t+\tau} \Delta\Omega\ (t')\ dt'$ est également gaussienne; elle a pour densité :

$$P\ (Y) = \frac{1}{\sqrt{2}\ \Pi < Y^2 >}\ e^{-\frac{Y^2}{2 < Y^2 >}}$$

d'où la fonction de corrélation de la forme de raie $I\ (\omega)$ (3-34) :

$$\phi\ (\tau) = e^{-< Y^2 > /2}\ .$$

Quant au spectre de $\Delta\Omega\ (t)$, il sera caractérisé par la fonction de corrélation :

$$\phi_{\Delta\Omega}\ (T) = \frac{< \Delta\ \Omega(t).\Delta\ \Omega\ (t+T)>_t}{< \Delta\ \Omega^2 >}$$

Posant alors $< \Delta\Omega^2 > = \omega_p^2$ pour le carré moyen de la perturbation, on trouve :

$$\phi\ (\tau) = e^{-\ \omega_P^2 \int_0^\tau\ (\tau - T)\phi_{\Delta\ \Omega}\ (T)\ dT}$$

La forme de la fonction $\phi_{\Delta\ \Omega}\ (T)$ peut être déterminée grâce à l'hypothèse markovienne du processus. On peut montrer que (3-38) :

$$\phi_{\Delta\Omega}\ (T) = e^{-\omega_m T}\ ,$$

$\tau_c = 1/\omega_m$ est le temps de corrélation qui caractérise le processus, et le spectre de $\Delta\Omega$ est une lorentzienne de largeur ω_m. D'où la fonction de corrélation :

$$\phi(\tau) = e^{-\omega_p^2|\tau|/\omega_m + (1 - e^{-\omega_m|\tau|})\,\omega_p^2/\omega_m^2}$$

où la valeur absolue a été introduite pour garantir la parité de $<\gamma^2>$ vis-à-vis de τ. Utilisant les variables réduites :

$$\nu = \Omega / \omega_p \; ; \quad x' = \omega_m|\tau| \; ; \; y = \omega_m / \omega_p \, ,$$

il vient :

$$\phi(x') = e^{-x'/y^2 + (1 - e^{-x'})/y^2}$$

avec la forme de raie :

$$I(\nu) = \frac{2}{y}\int_0^{\infty} e^{i\,\nu\,x'\,y}\,\phi(x')\,dx' .$$

Si nous examinons maintenant les deux cas extrêmes évoqués au § 3.3.1., et remarquons au préalable que le spectre des fréquences ne s'étend guère au delà de ω_p en raison de la distribution gaussienne de $\Delta\Omega$, la condition du mouvement lent (soit y <<1) et la condition du mouvement rapide (soit y >>1) seront respectivement équivalentes aux conditions x' <<1 et x'>> 1 dans la fonction de corrélation.

1) Mouvement lent.

$x' << 1$ donc $-x'/y^2 + (1 - e^{-x'})/y^2 = -x'/y^2 + (1 - 1 + x' - x'^2/2 + \ldots)/y^2$

et

$$\phi(x') \simeq e^{-x'^2/2y^2} .$$

Et si nous nous intérressons au spectre d'absorption I" (ν) :

$$I''(\nu) = \frac{1}{y}\int_0^{\infty} \cos\frac{\nu x'}{y}\,\phi(x')\,dx',$$

nous aurons

$$I''_1(\nu) \simeq \sqrt{\Pi/2}\; e^{-\nu^2/2}.$$

On retrouve, ce qui était évident à priori, le spectre dont nous étions partis, à savoir un spectre gaussien de demi-largeur à mi-hauteur $\sqrt{2\,\mathrm{Log}\,2}\;\omega_p$.

2) Mouvement rapide.

$$x' >> 1 \text{ donc } -x'/y^2 + (1 - e^{-x'})/y^2 = -(x' - 1)/y^2,$$

d'où :

$$\phi(x') = e^{1/y^2}\, e^{-x'/y^2},$$

et le spectre d'absorption est :

$$I''_2(\nu) = y e^{1/y^2}\,\frac{1}{1+\nu^2 y^2}$$

C'est un spectre lorentzien de demi-largeur à mi-hauteur ω_p^2/ω_m, qui se réduit bien à une raie infiniment étroite centrée sur $\Omega = 0$ lorsque $\omega_m \to \infty$.

3) Cas intermédiaire.

Nous utilisons une méthode d'interpolation analogue à celle d'ANDERSON (3-34) dans le cas d'un processus Gauss-Gauss et posons :

$$\phi(x') = e^{-\frac{1}{y^2} f(x')}$$

où la fonction f (x') est interpolée entre les cas limites :

$$f_1 (x') = - x'^2/2 + x'^3/6 - x'^4/24 + \ldots$$

$$f_2 (x') = -x' + 1.$$

Si nous désirons la demi-largeur de raie à mi-hauteur, nous devons résoudre l'équation :

$$\frac{I'' (\Delta \nu)}{I'' (0)} = 1/2.$$

Le cas 2) (mouvement très rapide) est simple à résoudre, on trouve $\Delta\nu_2 = 1/y$. En ce qui concerne le cas 1) (mouvement très lent), nous développons $I''_1 (\nu)$ autour de $\sqrt{2 \text{ Log } 2}$ en posant $\nu = \delta\nu + \sqrt{2 \text{ Log } 2}$.

Sachant que

$$I''_1 (\nu) = \sqrt{\frac{\Pi}{2}}\, e^{-\nu^2/2} + \frac{y}{3} (1-2\,\nu^2+ \nu^4 - \frac{4}{15}\,\nu^6+\ldots) - \sqrt{\frac{\Pi}{2}}\, y^2\, e^{-\nu^2/2} (\frac{1}{8}\frac{\nu^2}{4}+\frac{\nu^4}{24}) + \ldots$$

Il vient :

$$2\, I''_1 (\delta\nu+ \sqrt{2 \text{ Log } 2}) \simeq \sqrt{\frac{\Pi}{2}} (1- \sqrt{2 \text{ Log } 2}\delta\nu) + \frac{2y}{3}\{ 1-4 \text{ Log}2 -4 \sqrt{2 \text{ Log } 2}\, \delta\nu$$

$$+4 (\text{Log } 2)^2 + 4 (\sqrt{2 \text{ Log } 2})^3 \delta\nu + \ldots\} = I (0) \simeq \sqrt{\frac{\Pi}{2}} + \frac{y}{3} + \ldots$$

d'où l'on tire $\Delta \nu_1 \simeq \sqrt{2 \text{ Log } 2} - 0{,}4y$.

La valeur de $\Delta\nu$ dans le cas intermédiaire est obtenue par interpolation graphique (figure 3-7).

D'autres indications nous sont données sur la forme de raie par les dérivées partielles de $\phi(x')$. On sait en effet que si $d\phi/dx'$ est finie

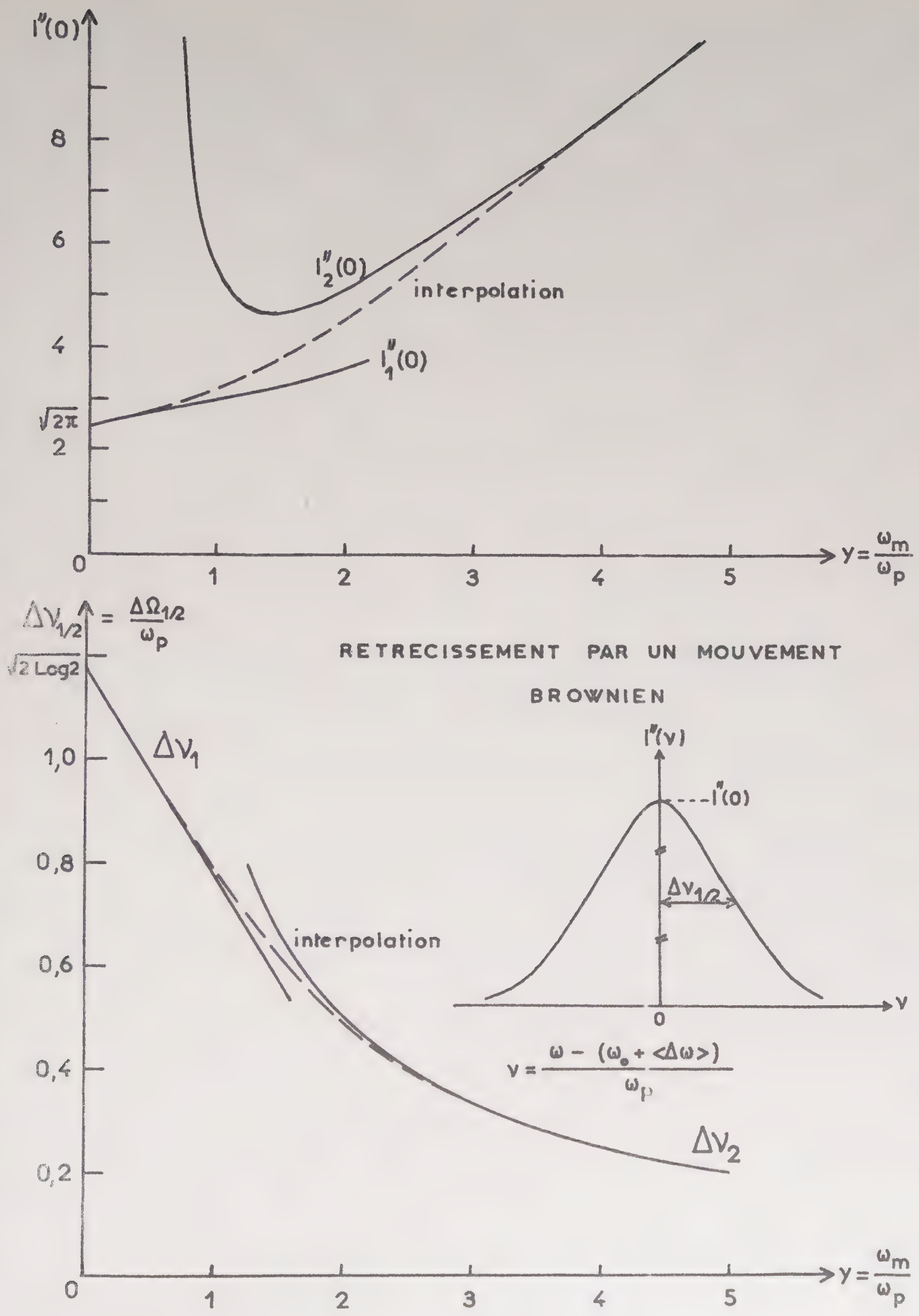

I''(0)
8
6
4
√2π
2
0
1
2
3
4
5
y = ωm/ωp
I''2(0)
interpolation
I''1(0)
ΔνI/2 = ΔΩI/2 / ωp
√2 Log2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
Δν1
Δν2
RETRECISSEMENT PAR UN MOUVEMENT BROWNIEN
I''(ν)
I''(0)
ΔνI/2
ν
0
ν = (ω − (ωo + <Δω>)) / ωp

Figure 3-7

à l'origine :

- le second moment de la raie de résonance est:

$$M_2 = - (d^2 \phi / d \tau^2)_{\tau = 0}$$

- les ailes de la raie sont de la forme :

$I(\Omega)_{\Omega \to \infty} \propto A/\Omega^2 + B/\Omega^4$ avec $A = - (d\phi/d\tau)_{\tau=0}$; $B = (d^3 \phi / d \tau^3)_{\tau = 0}$

- le quatrième moment est :

$$M_4 = (d^4 \phi / d \tau^4)_{\tau=0}$$

Nous en déduisons :

- $M_2 = \omega_P^2$; le second moment de la raie rétrécie se conserve.

- $I(\Omega)_{\Omega \to \infty} \propto \omega_p^2 \ \omega_m / \Omega^4$; la raie est une lorentzienne tronquée dans le cas du mouvement rapide.

- M_4 diverge.

ANNEXE 3 - 2

PROCESSUS DE MARKOV , CAS GENERAL

Nous désirons résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$(\lambda + \omega_m - i\Delta\Omega_1)\Psi(\Delta\Omega_1) = \omega_m \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta\Omega_2)\Psi(\Delta\Omega_2)\, d(\Delta\Omega_2) .$$

En l'absence de mouvement, soit $\omega_m \to 0$, la solution évidente est $\lambda = i\Delta\Omega$.

La fonction de corrélation de la forme de raie est :

$$\phi(\tau) = P(\Delta\Omega)\, e^{i\Delta\Omega\tau}$$

et le spectre reproduit la distribution de départ.

Lorsque le mouvement est très rapide, nous pouvons négliger $\Delta\Omega_1$ devant ω_m et :

$$(\lambda + \omega_m)\Psi(\Delta\Omega_1) = \omega_m \int P(\Delta\Omega_2)\Psi(\Delta\Omega_2)\, d(\Delta\Omega_2) .$$

La solution stationnaire correspond à $\lambda \simeq 0$ (la solution $\lambda = -\omega_m$ s'amortit comme $e^{-\omega_m t}$) donc l'intégrale du membre de droite doit être proportionnelle à :

$$\Psi(\Delta\Omega_1) = k \frac{\omega_m}{\lambda + \omega_m - i\Delta\Omega_1}$$

On peut ainsi opérer par approximations successives. Le premier pas d'itération donne :

$$1 = \omega_m \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P(\Delta\Omega)}{\lambda + \omega_m - i\Delta\Omega}\, d(\Delta\Omega).$$

Posant :

$$\lambda = \lambda' + i\,\lambda'' ,$$

il vient :

$$1 = \omega_m \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\lambda' + \omega_m)\, P(\Delta\Omega)}{(\lambda' + \omega_m)^2 + (\Delta\Omega - \lambda'')^2}\, d(\Delta\Omega) + i\,\omega_m \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\Delta\Omega - \lambda'')P(\Delta\Omega)}{(\lambda' + \omega_m)^2 + (\Delta\Omega - \lambda'')^2}\, d(\Delta\Omega)$$

Pour annuler le terme imaginaire, il faut que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\Omega - \lambda'')P(\Delta\Omega) \left[1 - \left(\frac{\Delta\Omega - \lambda''}{\omega_m + \lambda'}\right)^2\right] d(\Delta\Omega) = 0$$

où nous avons développé au premier ordre ($\Omega << \omega_m$). Sachant que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\Omega\, P(\Delta\Omega)\, d(\Delta\Omega) = 0 \text{ (par définition même de } \Delta\Omega) \; ; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta\Omega) d(\Delta\Omega) = 1 \; ;$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\Omega^2\, P(\Delta\Omega)\, d(\Delta\Omega) = \omega_p^2 ,$$

On trouve

$$\lambda''(\omega_m + \lambda')^2 = -\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\Omega^3 P(\Delta\Omega) d(\Delta\Omega) + 3\,\lambda''\,\omega_p^2 + \lambda''^3 .$$

Si

$$\lambda'' << \omega_p$$

et

$$\lambda' << \omega_m$$

on a donc :

$$\lambda'' \simeq - \frac{< \Delta \Omega^3 >}{\omega_m^2 - 3 \omega_p^2}$$

La condition sur la partie réelle est (en développant au premier ordre en $\Delta\Omega/\omega_m$) :

$$1 = \frac{\omega_m (\omega_m + \lambda')}{(\omega_m + \lambda')^2} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta\Omega) \left[1 - \left(\frac{\Delta\Omega - \lambda''}{\omega_m + \lambda'} \right)^2 \right] d(\Delta\Omega)$$

soit :

$$\omega_m + \lambda' = \omega_m - \frac{\omega_p^2 + \lambda''^2}{\omega_m + \lambda')^2} \omega_m$$

d'où la valeur approchée de λ' :

$$\lambda' = - \omega_p^2 / \omega_m .$$

La fonction de corrélation de la forme de raie I (Ω) est donc à une constante près :

$$\phi(\tau) \propto e^{-\left(\frac{< \Delta \Omega^2 >}{\omega_m} \right) - i \left(\frac{< \Delta \Omega^3 >}{\omega_m^2} \right)}$$

d'où

$$I(\Omega) \simeq \frac{1}{\left[\frac{< \Delta \Omega^2 >}{\omega_m} \right]^2 + \left[\Omega - \frac{< \Delta \Omega^3 >}{\omega_m^2} \right]^2}$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

3-1 G.WAGONER 6th Carbon Conference . Pittsburg (1963) communication 170.

3-2 M.CERUTTI , J.G.THEOBALD, J.UEBERSFELD . C.R. Acad. Sci. Paris 256 , 3029 (1963)

3-3 M.CERUTTI et Coll. Carbon Conference. Tokyo (1964)

3-4 A.PACAULT et Coll. C.R. Acad. Sci. Paris 261 , 3589 (1965)

3-5 M.CERUTTI Thèse d'Etat . Besançon (1968) C.N.R.S. AO 1901

3-6 M.CERUTTI Carbon 9 , 391 (1971)

3-7 A.MARCHAND Ann. Chim. 13 , 469 (1957)

3-8 J.W.MAC CLURE 8th Carbon Conference . Buffalo (1967) Communication 4

3-9 L.S. SINGER, G.WAGONER J. of Chem. Phys. 37 , 1812 (1962)

3-10 P.DELHAES, A.MARCHAND Carbon 6 , 257 (1968)

3-11 DELHAES Carbon 6 , 925 (1968)

3-12 E.POQUET et Coll. C.R. Acad. Sci. Paris 255 , 2594 (1962)

3-13 E.POQUET J. Chim. Phys. 60 ; 566 (1963)

3-14 A.PAUCAULT, E.POQUET C.R. Acad. Sci. Paris 255 , 2106 (1962)

3-15 S.GROMB J. Chim. Phys. 61 . 864 (1964)

3-16 J.MAIRE et Coll. Carbon 5 , 575 (1967)

3-17 N.F.GRAVES, A.W.MOORE, S.L.STRONG 9th Carbon Conference, Boston (1969) communication 37

3-18 Les Carbones T.I. chap. 4E, T.II. chap. 26. Masson, Paris (1965)

3-19 J.V.ZANCHETTA, P.BELOUGNE, H.GASPAROUX Carbon 9, 139 (1971)

3-20 C.A.KLEIN J of. Appl. Phys. 33 , 3343 (1962)

3-21 F.J. DYSON Phys. Rev. 98 , 349 (1955)

3-22 H.KODERA J. Phys. Soc. Japan 28 , 89 (1970)

3-23 J.H.PIFER, R.MAGNO Phys. Rev. B3 , 663 (1971)

3-24 G.WAGONER Phys. Rev. 118 , 647 (1960)

3-25 M.PETER et Coll. Phys. Rev. 126 , 1395 (1962)

3-26 R.J. PRESSLEY, H.L.BERK Phys. Rev. 140A , 1207 (1965)

3-27 L.VAN GERVEN, J.TALPE, A.VAN ITTERBEEK Physica 33 , 207 (1967)

3-28 P.DELHAES C.R. Acad. Sci. Paris 265 , B 575 (1967)

3-29 C.P. SLICHTER Principles of Magnetic Resonance. Harper and Row - New York (1963)

3-30 G.J.GORTER, J.H.VAN VLECK Phys. Rev. 72 , 1128 (1947)

3-31 J.H.VAN VLECK Phys. Rev. 74 , 1168 (1948)

3-32 N.BLOEMBERGEN, E.M.PURCELL, R.V.POUND Phys. Rev. 73 , 679 (1948)

3-33 P.W.ANDERSON, P.R.WEISS. Rev. Mod. Phys. 25 , 259 (1953)

3-34 P.W.ANDERSON J. Phys. Soc. Japan 9 , 316 (1954)

3-35 R.KUBO, K.TOMITA J. Phys. Soc. Japan 9 , 888 (1954)

3-36 M.BLUME , J.A.TJON Phys. Rev. 165 , 446 (1968)

3-37 M.BLUME Phys. Rev. 174 , 351 (1968)

3-38 J.L.DOOB Ann. of Math. 43 , 351 (1942)

3-39 J.A.WOLLAM Phys. Rev. 4 N°10 , 3393 (1971)

3-40 G.ALQUIE, A.KREISLER A paraitre

3-41 J.W.MAC CLURE, Y.YAFET 5th Carbon Conference, Pensylvania p.22 (1961)

3-42 A.KREISLER, G.ALQUIE XVI° Colloque AMPERE, Bucarest, p.567 (1970)

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

4.1. FACTEUR DE DECOMPOSITION SPECTRALE

4.1.1. Origine du paramagnétisme.

Avant d'aborder l'interprétation des résultats sur la variation de l'anisotropie du facteur g avec la température, nous pouvons nous demander tout d'abord quels sont les centres paramagnétiques responsables de la raie de résonance observée. Il est hors de doute que les porteurs de charge mobiles contribuent pour une part importante au signal de R.P.E.. Le rapport A/B (§ 3.2.1.) des spectres observés est en effet de l'ordre de 3 pour les pyrocarbones et de 5 pour les pyrographites, ce qui indique l'existence d'une diffusion lente des centres paramagnétiques ($T_D/T_2 \simeq 5$ dans le premier cas et $\simeq 1$ dans le second). D'autre part, les mesures de susceptibilité effectuées aussi bien dans les pyrocarbones que dans le graphite (3-5, 3-24) montrent que χ_p est pratiquement indépendant de la température entre 77 K et la température ambiante (paramagnétisme de Pauli). L'existence d'une faible proportion de centres paramagnétiques fixes dont la susceptibilité suit la loi de Curie en 1/T peut également être admise dans les pyrocarbones. Prépondérants dans les carbones dits "basse température" (H.T.T.<1500°C), leur proportion diminue au cours du processus de graphitation qui permet d'obtenir des corps de plus en plus proches du graphite monocristallin (4-1). La participation de ces centres fixes, négligeable aux hautes températures de mesure dans les pyrocarbones, pourra devenir importante à la température de l'hélium liquide.

Rappelons tout d'abord quelques propriétés du facteur g des centres délocalisés dans un conducteur.

4.1.2. Déplacement du facteur g et interaction spin-orbite.

Le déplacement δg du facteur g par rapport à la valeur de l'électron libre ($g_e = 2{,}0023$) est dû au couplage spin-orbite. Lorsqu'on désire évaluer cet effet, la connaissance de la structure de bandes est donc nécessaire. Le premier calcul effectué dans ce domaine est celui de Y. YAFET (4-2)

sur le sodium. R.J ELLIOT (4-3) effectua par la suite un calcul théorique complet pour des semi-conducteurs à symétrie cubique et montra que δg devait être important lorsque le niveau de Fermi se trouvait au voisinage d'un point de dégénérescence des bandes d'énergie, ce qui est le cas du graphite. Le résultat obtenu est essentiellement :

$$\delta g_o \sim \lambda / \xi_o \quad \text{pour } T << T_o = \xi_o/k \qquad (4\text{-}1),$$

$$\delta g = \frac{\xi}{kT} \delta g_o \quad \text{pour } T >> T_o \qquad (4\text{-}1)',$$

où ξ_o est l'énergie de Fermi à 0 K,

ξ est l'énergie de Fermi à T K,

k est la constante de Boltzmann,

λ est la constante de couplage spin-orbite, supposée petite devant ξ .

L'article plus général de Y. YAFET (4-4) donne une expression de δg en fonction des états d'énergie E (n,k) calculés en présence d'un champ magnétique dans l'approximation des liaisons fortes (k est le vecteur d'onde, n est un nombre quantique caractérisant le mouvement transversal des porteurs). La valeur de δg qu'on observe dans une expérience de R.P.E. résulte d'un effet de moyenne sur toute la surface de Fermi et l'effet de la température apparait par l'intermédiaire de la fonction de distribution de Fermi-Dirac f (E) :

$$\delta g = \frac{\sum_i \int \frac{\partial f}{\partial E} \delta g (E) \, d^3k}{\sum_i \int \frac{\partial f}{\partial E} \, d^3k} \qquad (4\text{-}2)$$

où l'indice i numérote les diverses bandes d'énergie (électrons et trous). Cette théorie a été appliquée par J.W.M^{C} CLURE et Y. YAFET (4-5) au cas des électrons Π du graphite, où l'interaction spin-orbite est essentiellement celle des états 3d lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe c. L'expression (4-2) a été calculée numériquement par ces auteurs et les divers paramètres de bandes ajustés de façon à approcher au mieux les résultats expérimentaux obtenus par WAGONER (Cf. fig.3-13).

Si les valeurs des divers paramètres d'interaction entre atomes situés à différents sites de la maille cristalline élémentaire semblaient il y a quelque années concorder avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes, il

semble que les renseignements acquis récemment sur les signes de λ et de γ_2 (interaction entre plans graphitiques de même nature) remettent en cause la validité de ce calcul (4-6).

Les seuls renseignements à caractère général que nous possédions actuellement sur le comportement de δg sont donc ceux d'ELLIOT, (4-3) qui donnent à partir de (4-1)':

$$(\delta g_o)_\perp \simeq 0{,}08 ,$$

en prenant pour ξ_o la valeur donnée par L.C. OLSEN (4-7), soit

$$\xi_o = 0{,}025 \text{ eV}.$$

Cette valeur de l'anisotropie est nettement trop faible puisque nous trouvons $(\delta g_o)_\perp \simeq 0{,}15$ pour T=10 K dans le P.G.C.C.L.. Par ailleurs, ce modèle n'explique pas la brusque décroissance constatée entre 10 K et 4,2 K (fig. 3-13).

D'autre part, J.W. M^{c} CLURE (4-8) a calculé δg pour un modèle de graphite bidimensionnel (4-9) où l'on néglige toute interaction entre plans graphitiques. Le seul paramètre de bande qui intervienne est l'énergie d'interaction γ_o entre atomes voisins. L'expression donnant δg, valide dans le domaine des basses températures (χ_p est supposé constant), est la suivante :

$$\delta g_\perp \cdot \partial\chi_p = \frac{2\hbar^2 \alpha \lambda}{\gamma_o^2 m a^2} (\chi_1 - \chi_3) + \alpha^2 \lambda \frac{\partial \chi_p}{\partial \xi}$$

- α probabilité des états 3d dans la bande Π;
- λ interaction spin-orbite des électrons 3d ;
- m masse des porteurs;
- a distance interatomique ;
- $\chi_1 - \chi_3$ anisotropie diamagnétique.

Cette relation a été utilisée par M. CERUTTI (3-5) dans les pyrocarbones où un modèle bidimensionnel semble plus vraisemblable que dans un pyrographite. Elle conduit à une valeur de α voisine de 3,5 (on trouve $\alpha^2\lambda \simeq 3.10^{-3}$ eV alors que $\lambda = 2{,}2.10^{-4}$ eV), mais elle a cependant l'intérêt de montrer

l'existence d'un parallélisme (vérifié par l'expérience au-dessus de 100 K) entre le comportement de $\delta g_{\perp}$ et celui de $\Delta \chi_d$ (4-10). Aussi pourrait-on s'attendre à ce que A_c se sature aux basses températures comme le fait $\Delta \chi_d$. Mais cette analogie, valable dans le cas du graphite bidimensionnel et qui peut encore se concevoir aux hautes températures pour une structure tridimensionnelle (les propriétés électroniques sont alors peu sensibles à des détails sur le recouvrement de bandes de valence et de conduction : réf.4-10), ne doit être admise qu'avec réserve pour une structure tridimensionnelle aux basses températures.

4.1.3. Facteur g en présence de centres localisés.

4.1.3.1. Généralités

Nous avons signalé ci-dessus que l'on pouvait admettre l'existence en petit nombre de centres localisés dans les pyrocarbones, la susceptibilité paramagnétique totale étant alors la somme des susceptibilités des deux types de centres. On conçoit alors que si l'on observe une raie de résonance unique, le facteur g qui lui correspond soit une somme des facteurs g des deux types de centres, pondérée par leurs susceptibilités respectives (4-11). T. KESTER et P. SERVOZ-GAVIN (4-12) ont utilisé une telle loi d'additivité pour des noirs de carbone irradiés aux neutrons.
Plus récemment, F. CARMONA (4-13) et P. DELHAES et F. CARMONA (4-14) ont proposé un modèle d'alliage dilué, qui implique également une telle loi, pour interpréter leurs résultats sur des noirs de carbone P 33 recuits à diverses températures. Ce modèle est dérivé de celui de S. SCHULTZ, M.R. SHANABARGER et P.M. PLATZMAN (4-15) utilisé dans l'interprétation de la résonance magnétique par transmission dans des alliages Cu-Mn et Ag-Mn (interaction s-d); sa validité repose sur les hypothèses suivantes :

- les facteurs g des centres localisés et des centres delocalisés (respectivement g_{loc} et $g_{déloc}$) sont très voisins;
- les deux types de centres sont en forte interaction (régime d'étranglement).

Il en résulte que l'on doit observer expérimentalement une raie de résonance unique de forme lorentzienne (en négligeant la diffusion des centres mobiles), centrée sur g_m :

$$g_m = \frac{\chi_r}{1 + \chi_r} g_{loc} + \frac{1}{1 + \chi_r} g_{déloc} \qquad (4\text{-}3)$$

où χ_r représente le rapport des susceptibilités χ_{loc} et $\chi_{déloc}$ des deux espèces de centres. χ_{loc} suit la loi de Curie et $\chi_{déloc}$ peut être considéré comme indépendant de la température (cas dégénéré), donc :

$$\chi_r = \frac{\chi_{loc}}{\chi_{déloc}} = \frac{T_r}{T} \qquad (4\text{-}4)$$

où T_r est une constante caractéristique du matériau.

Nous voyons donc que si les centres fixes sont en petit nombre (impuretés), χ_r sera petit à la température ambiante et la raie observée sera centrée sur $g_{déloc}$. Par contre à basse température, lorsque $T \sim T_r$, l'effet des centres fixes pourra devenir important et la raie se déplacera vers g_{loc}.

4.1.3.2. Modèle des centres localisés appliqué aux pyrocarbones.

Si nous appliquons le modèle précédent aux pyrocarbones, il nous faut écrire la relation (4-3) pour chacune des composantes tensorielles du facteur g d'une cristallite, soit :

$$g_1 = \frac{T_r}{T + T_r} g_{loc} + \frac{T}{T + T_r} g'_1$$

$$g_3 = \frac{T_r}{T + T_r} g_{loc} + \frac{T}{T + T_r} g'_3 \qquad (4\text{-}5)$$

où nous avons supposé que g_{loc} était isotrope. g'_1 et g'_3 sont les composantes tensorielles du facteur g des porteurs de charge mobiles.
L'isotropie de g_{loc} est justifiée par la faible variation de g_1 en fonction de la température telle que nous l'avons observée expérimentalement (fig.3-12); on en déduit que g_{loc} doit être voisin du g de l'électron libre et que si une anisotropie existe, elle doit être négligeable devant celle des centres délocalisés. L'anisotropie A_c des cristallites s'écrit dans ces conditions :

$$A_c = \frac{T}{T + T_r} (g'_1 - g'_3) \qquad (4\text{-}6)$$

Pour tester la validité du modèle, nous avons supposé qu'aux basses températures ($T < \theta_o/3$), la valeur de $g'_3 - g'_1$ était constante et égale à $g_\infty + g_o$ (Cf. § 3.4.1.) et calculé T_r à partir des valeurs expérimentales de A_c. Pour chaque pyrocarbone étudié, la valeur de T_r a été trouvée constante à 10% près lorsque T variait entre 1,5 K et $\theta_o/3$. La valeur de T_r étant ainsi déterminée, nous avons pu calculer g_{loc} à partir de la première expression (4-5) en admettant que g'_1 était indépendant de la température de mesure. Pour chaque pyrocarbone étudié, g_{loc} a été trouvé indépendant de la température de mesure dans la limite de précision de nos mesures ($\varepsilon_g \simeq 5.10^{-4}$).
En outre, il nous reste à justifier dans le cadre de ce modèle la validité de la méthode d'analyse des résultats présentée au paragraphe 3.4.1.. Les relations (3-28), (3-30) et (4-5) donnent :

$$g_+ = 2\,\frac{T_r}{T + T_r}\,g_{loc} + \frac{T}{T + T_r}\,\{2\,g'_1 + (g'_3 - g'_1)\,(1 - \langle\sin^2\theta\rangle/2)\}$$

$$g_- = \frac{T}{T + T_r}\,(g'_3 - g'_1)\,(1 - \frac{3}{2}\,\langle\sin^2\theta\rangle) \qquad (4\text{-}7).$$

Si nous posons

$$g'_+ = \frac{T + T_r}{T}\left[g_+ - \frac{2T_r}{T + T_r}\,g_{loc}\right]$$

$$g'_- = \frac{T + T_r}{T}\,g_- \qquad (4\text{-}8)$$

il vient

$$g'_+ = 2\,g'_1 + (g'_3 - g'_1)\,(1 - \langle\sin^2\theta\rangle/2)$$

$$g'_- = (g'_3 - g'_1)\,(1 - \frac{3}{2}\,\langle\sin^2\theta\rangle) \qquad (4\text{-}9)$$

Aux températures élevées ($T \gg T_r$), on a $g'_+ = g_+$ et $g'_- = g_-$: les fonctions $g_+ = f(g_-)$ et $g'_+ = f(g'_-)$ sont identiques et s'il s'agit de droites, on peut en déduire $g'_1 (= g_1)$ et $\langle\sin^2\theta\rangle$.

Aux basses températures, nous avons vu que la fonction $g_+ = f(g_-)$ s'écartait de la droite précédente (fig.3-8). Par contre, si nous traçons $g'_+ = f(g'_-)$ (à partir de 4-8), nous devrons trouver une droite si g'_1 et $\langle \sin^2\theta \rangle$ sont indépendants de la température de mesure. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi, comme en témoigne la figure 4-1 (pyrocarbone déposé à 2100°C). Les points obtenus sont alignés avec une très bonne approximation; la valeur de g'_1 qu'on en déduit est bien celle de g_1 aux hautes tepératures (fig.3-9) et $\langle \sin^2\theta \rangle$ a une valeur très voisine de celle déterminée par la méthode du § 3.4.1. (0,096 au lieu de 0,098).

Nos résultats expérimentaux sur les pyrocarbones sont donc bien représentés par les équations phénoménologiques (4-5). Des considérations précédentes, nous pouvons déduire que :

- g_{loc}, voisin de g_e de l'électron libre, est isotrope et indépendant de la température de mesure (Tableau 4-1) ;
- g'_1 et $\langle \sin^2\theta \rangle$ sont indépendants de la température de mesure;
- $g'_3 - g'_1$ est pratiquement constant aux basses températures.

T_r représente la température pour laquelle les centres localisés et les centres delocalisés contribuent avec des parts égales au facteur g résultant, les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4-1 où l'on peut constater l'élimination progressive des centres fixes lorsqu'on fait croitre la température de traitement.
Utilisant la relation (4-6), nous avons tracé sur la figure 4-2 les variations de A_c calculées à partir de la loi de PACAULT et Coll. (3-4), soit

$$A_c = \frac{T}{T + T_r} \left[g_\infty + g_o \left(1 - e^{-\theta_o/T}\right) \right] \qquad (4\text{-}10)$$

et les variations de g_1 calculées à partir de la première expression (4-5) sont représentées sur les figures 3-9 et 3-12 (courbes en trait plein). Nous pouvons constater que la concordance avec les points expérimentaux est bonne.

En ce qui concerne le pyrographite P.G.C.C.L., des études ont été effectuées par J. AMIELL et P. DELHAES sur le diamagnétisme et le facteur g jusqu'à 4,2 K (4-16). Les mesures de diamagnétismes montrent que $\Delta \chi_d$ se sature aux basses températures. Ces auteurs, admettant alors l'existence d'un parallèlisme entre $\Delta \chi_d$ et l'anisotropie du facteur g des porteurs de charge mobiles sont conduits à paramétrer les variations de $g_3 - g_1$ par la relation :

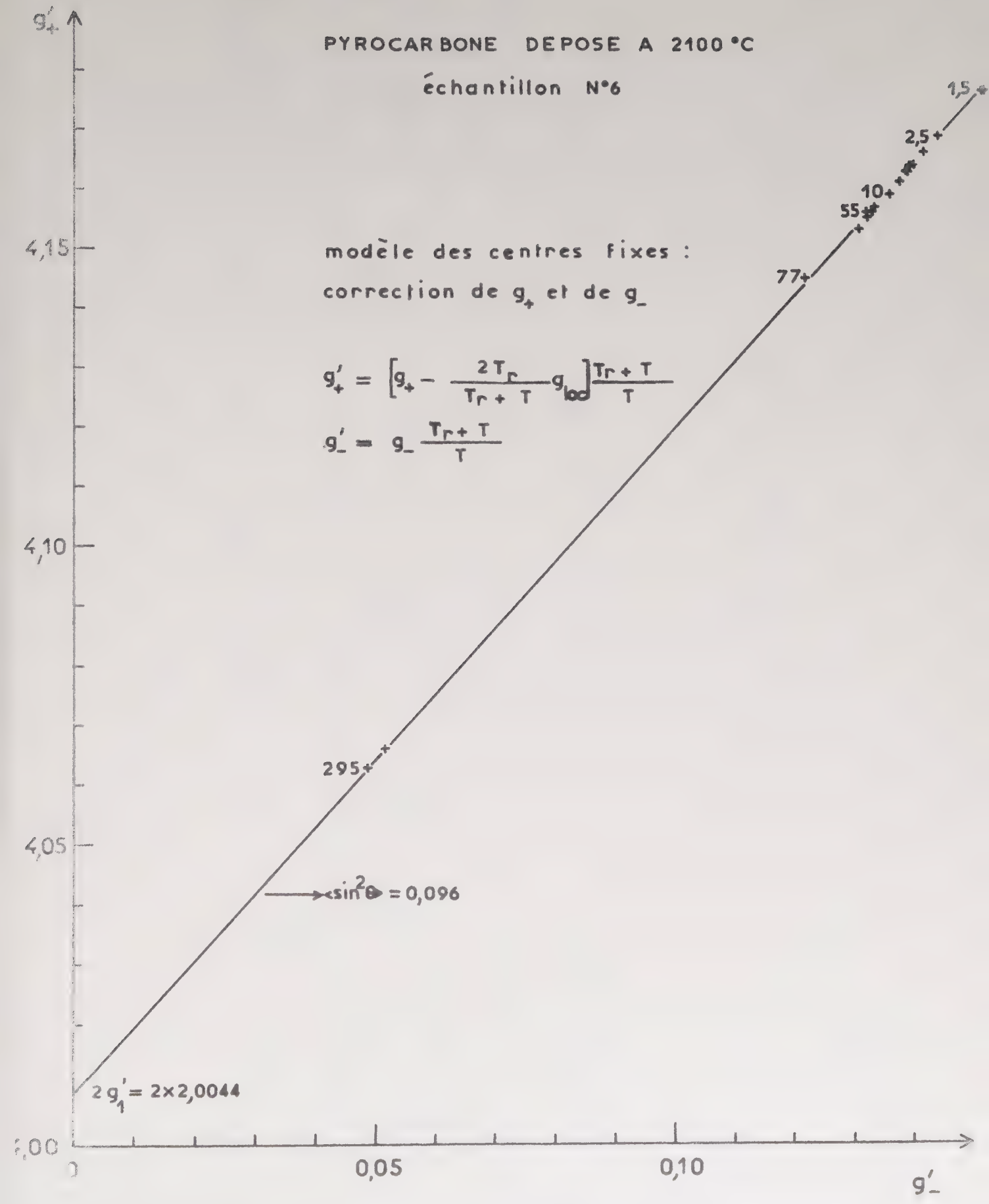

PYROCARBONE DEPOSE A 2100 °C
échantillon N°6
modèle des centres fixes :
correction de g+ et de g-
$g'_+ = \left[g_+ - \frac{2T_r}{T_r + T} g_{loc}\right] \frac{T_r + T}{T}$
$g'_- = g_- \frac{T_r + T}{T}$
1,5
2,5
10
55
77
295
$\langle \sin^2\theta \rangle = 0{,}096$
$2g'_1 = 2 \times 2{,}0044$
4,15
4,10
4,05
2,00
0
0,05
0,10
g'-
g'+

Figure 4–1

	Pyrocarbone déposé à 2100°C	H.T.T.=2300°C 3 h	H.T.T.=2500°C 3 h	H.T.T.=2630°C 3 h	H.T.T.=2700°C 3 h	H.T.T.=2800°C 3 h
g_{loc}	2,0010 ± 0,0005	1,999 ± 0,001	1,998 ± 0,001	1,995 ± 0,002	1,998 ± 0,001	1,998 ± 0,001
T_r (K)	4,25 ±0,3	3,6 ±0,3	2,7 ±0,2	1,35± 0,15	0,85 ±0,1	0,7 ±0,1
χ_r à 300 K	1,4%	1,2 %	0,9 %	0,45 %	0,28 %	0,23 %

Tableau 4-1

Paramètres du modèle des centres localisés

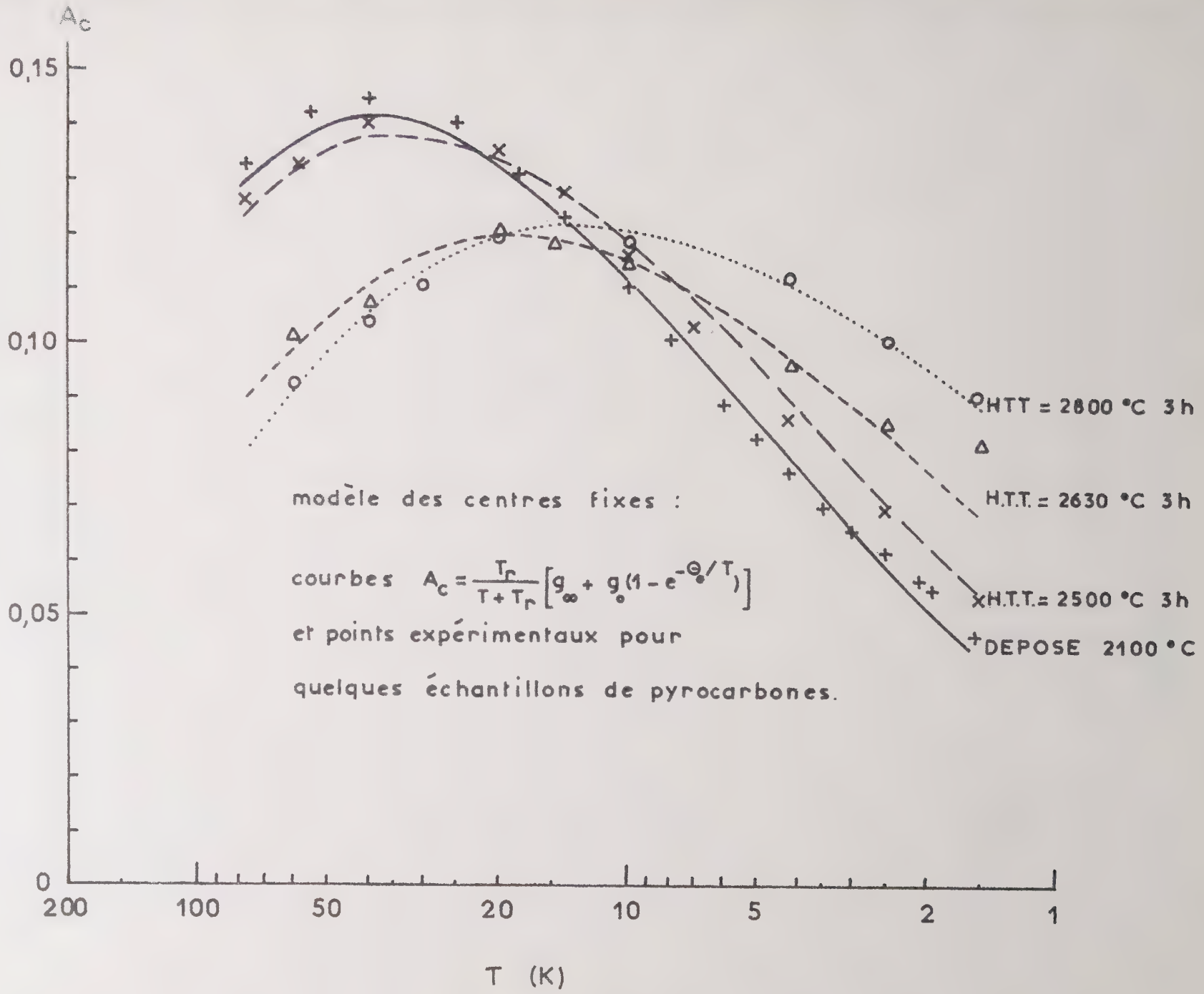

A_c
0,15
0,10
0,05
0
200
100
50
20
10
5
2
1
T (K)
HTT = 2800 °C 3 h
H.T.T. = 2630 °C 3 h
H.T.T. = 2500 °C 3 h
DEPOSE 2100 °C
modèle des centres fixes :
courbes $A_c = \frac{T_r}{T+T_r}\left[g_\infty + g_o(1-e^{-\Theta_o/T})\right]$
et points expérimentaux pour
quelques échantillons de pyrocarbones.

Figure 4-2

$$g_3 - g_1 = 0{,}19\ (1 - e^{-95/T})\ \frac{0{,}98T}{6{,}4 + 0{,}98T}$$

qu'ils interprètent par l'existence de centres localisés (avec χ_r = 2,2 % à la température ambiante).

Cette relation interprète également nos résultats sur le P.G.C.C.L. en ce qui concerne la série d'échantillons N°1. Pour le graphite de Madagascar en paillettes et le série N°2 d'échantillons de P.G.C.C.L., nous trouvons des paramètres assez voisins, soit :

$$g_3 - g_1 = 0{,}175\ (1 - e^{-107/T})\ \frac{T}{3{,}55 + T}$$

d'où χ_r = 1,2 % à 300 K.

Les valeurs de χ_r ainsi obtenues pour des matériaux quasi-monocristallins semblent anormalement élevées par rapport à celles des pyrocarbones, dans la mesure où les centres fixes invoqués résulteraient de l'imperfection cristalline de ces matériaux. La théorie de GUBANOV sur les solides amorphes (4-17) montre en effet que des états localisés (accepteurs), décrits par des fonctions de Wannier, peuvent apparaitre dans un solide où l'ordre à longue portée (décrit par des fonctions de Bloch) est périodiquement détruit. On peut songer à appliquer cette théorie à des corps polycristallins tels que les pyrocarbones et les pyrographites (4-18) où le degré "d'amorphisation" est lié aux dimensions des cristallites. Mais il semblerait à priori logique de trouver une valeur de χ_r pour le P.G.C.C.L. encore plus faible que dans le pyrocarbone recuit à 2800°C par exemple.

Notons cependant que le traitement sous forte pression, qui est une étape essentielle de la synthèse du P.G.C.C.L., conduit à un boulversement profond de la structure du pyrocarbone de départ (3-16). Et bien que de nombreuses propriétés physiques du P.G.C.C.L. (en particulier l'anisotropie $g_3 - g_1$) se rapprochent beaucoup de celles du monocristal, la proportion de centres localisés peut s'en trouver augmentée. Remarquons aussi que le traitement thermique du pyrocarbone déposé à 2100°C à des températures de plus en plus élevées améliore l'organisation tridimensionnelle du réseau et élimine progressivement les centres fixes. Mais par contre, la valeur de A_c (à 300 K par exemple) ne semble pas tendre vers celle du monocristal (fig. 3-11 et 3-13).

En ce qui concerne le graphite en paillettes, signalons que la purification par le chlore à haute température (2500°C) pourrait apporter des dommages à sa structure. Dans le même ordre d'idées, nous pouvons citer le travail de L.C.OLSEN (4-7) qui, pour interpréter des propriétés de transport dans des graphites pyrolithiques, doit admettre l'existence de niveaux accepteurs avec une densité $N_A = 2{,}2.10^{19}$ cm^{-3} ; cette densité est voisine de celle des centres délocalisés ($1{,}9.10^{19}$cm^{-3}).

4.2. LARGEUR DE RAIE

4.2.1. Considérations générales.

Il est connu depuis longtemps que les temps de relaxation électroniques longitudinal et transversal T_1 et T_2 sont égaux dans un métal isotrope en raison du mouvement rapide des porteurs de charge (4-19). Y.YAFET a montré (4-4) qu'il pouvait ne pas en être ainsi lorsque le corps considéré est anisotrope en utilisant des arguments fondés sur les expressions de T_1 et T_2 en fonction des composantes quadratiques moyennes des champs fluctuants (expressions dues à REDFIELD, Cf. réf. 3-29) :

$$\frac{1}{\gamma T_1} = (\langle H_x^2 \rangle + \langle H_y^2 \rangle) \frac{\tau_R}{1 + \omega_o^2 \tau_R^2}$$

$$\frac{1}{\gamma T_2} = \frac{1}{2} (\langle H_x^2 \rangle + \langle H_y^2 \rangle) \frac{\tau_R}{1 + \omega_o^2 \tau_R^2} + \langle H_z^2 \rangle \tau_R \qquad (4\text{-}11)$$

où le champ magnétique statique est appliqué suivant l'axe z. τ_R est le temps de collision associé à la conductivité et ω_o la fréquence de Larmor. Il résulte des considérations de YAFET que dans un cristal à symétrie axiale suivant l'axe z :

- $T_2 < 2T_1$;
- $1 < T_{2//} / T_{2\perp} < 2$ Lorsque $\omega_o \tau_R << 1$ (le signe // correspond à H_o parallèle au plan xy) ;
- $T_{2//} / T_{2\perp}$ peut être supérieur à 2 si l'effet de rétrécissement est incomplet.

Remarquons cependant que dans un cristal à forte anisotropie comme le graphite, où l'on peut admettre que $\langle H_z^2 \rangle$ est grand devant $\langle H_x^2 \rangle$ ou $\langle H_y^2 \rangle$, il résulte des relations (4-11) que si le mouvement des porteurs est très rapide, on aura (4-20) :

$$\begin{aligned} T_{2\parallel} &= 2T_{1\parallel} \\ T_{2\perp} &= T_{1\parallel} \end{aligned} \qquad (4\text{-}12)$$

Il n'en reste pas moins vrai que les conclusions que nous pourrons tirer sur T_2 en utilisant des résultats relatifs à T_1 devront être admises avec réserve.

4.2.2. Comportement aux hautes températures.

Les résultats relatifs aux variations des largeurs de raie avec la température de mesure mettent en évidence une zone comprise entre 50 K et la température ambiante où les composantes $\Delta H'_{\parallel}$ et $\Delta H'_{\perp}$ suivent des lois en $T^{-\beta}$ (§ 3.5.2.). On peut les interpréter qualitativement si l'on admet que la relaxation spin-réseau se fait par l'intermédiaire du couplage spin-orbite avec des impuretés (3-9, 3-24). Pour un tel processus, D.PINES et C.P. SLICHTER (4-19) et J.R.ASIK, M.A. BALL et C.P. SLICHTER (4-21) donnent la relation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\lambda_i^2}{\hbar^2} \frac{a}{v} c \qquad (4\text{-}13)$$

où λ_i mesure l'interaction spin-orbite des porteurs de vitesse v au voisinage des atomes d'impuretés, a est la dimension de la maille élémentaire et c la concentration en atomes d'impuretés.
Aux hautes températures, c'est à dire dans le cas non dégénéré, v varie comme $T^{1/2}$ et la largeur de raie variera en $T^{-1/2}$. Aux basses températures, la largeur de raie doit tendre vers une constante ($v = v_F$).

Les variations de $\Delta H'_{\parallel}$ que nous observons expérimentalement correspondent à $0,1 < \beta < 0,5$; elles peuvent donc être interprétées par ce processus (T_F est voisine de la température ambiante). Les variations de $\Delta H'_{\perp}$ semblent plus difficiles à expliquer, en particulier pour les graphites où $\beta \simeq 1$. On pourrait alors penser à invoquer la relaxation spin-réseau par l'intermédiaire des phonons dont le formalisme a été développé par ELLIOTT (4-3) :

$$T_1 = \frac{\tau_R}{30\,(g-2)^2} \quad \text{lorsque } T \gg T_{Debye} \qquad (4\text{-}14)$$

mais lorsqu'on l'applique au graphite à la température ambiante ($\tau_R \simeq 3.10^{-13}$s, g - 2 = 0,046), cette expression donne $T_1 \simeq 5.10^{-12}$s alors qu'on mesure $T_2 \simeq 5.\ 10^{-9}$s.

Par ailleurs, une autre cause d'élargissement de la raie de résonance est la grande dispersion des facteurs g. La contribution de cette dispersion moyennée par le mouvement peut s'écrire :

$$\frac{1}{T_2} = \tau_R \left(\frac{\delta g}{g}\ \omega_o\right)^2 \qquad (4\text{-}15)$$

soit pour le graphite à 300 K (f_o = 11 GHz) : $T_2 \simeq 1{,}3.10^{-6}$s; l'apport de ce terme est négligeable.

4.2.3. Comportement aux basses températures.

Nous avons vu au § 4.1.2.3. que la présence de centres localisés permettait d'interpréter les variations de A_c et de g_1. Comme l'influence de ces centres est prépondérante aux basses températures, c'est également là qu'ils doivent se manifester sur la largeur de raie.
Un des résultats de la théorie de SCHULTZ et Coll. (4-15) est que le temps de relaxation spin-réseau effectif T_{1eff} en régime d'étranglement est :

$$\frac{1}{T_{1eff}} = \frac{1}{1 + X_r}\ \frac{1}{T_{1d}} + \frac{X_r}{1 + X_r}\ \frac{1}{T_{11}} \qquad (4\text{-}16)$$

où T_{1d} et T_{11} sont respectivement les temps de relaxation spin-réseau des centres délocalisés et des centres localisés. Aux basses températures, la relaxation des centres délocalisés tend à se faire via les centres fixes. Si nous poursuivons l'analogie déjà faite entre les comportements de T_1 et de T_2, nous sommes amenés à écrire comme CARMONA (4-13) une relation d'additivité entre les largeurs de raie :

$$\Delta H = \frac{T_r}{T + T_r}\ \Delta H_l + \frac{T}{T + T_r}\ \Delta H_d \qquad (4\text{-}17)$$

où ΔH_1 et ΔH_d sont les largeurs de raie que l'on observerait en l'absence de couplage entre les deux types de centres.

Pour chacune des composantes $\Delta H'_{//}$ et $\Delta H'_{\perp}$ des largeurs de raie expérimentales, nous avons effectué un paramétrage de cette expression en supposant que ΔH_1 était isotrope et indépendant de la température de mesure, et en utilisant les valeurs de T_r calculées précédemment à partir des variations expérimentales de A_c (sauf pour le pyrocarbone recuit à 2630°C où nous avons dû prendre T_r = 5,0 K).
Pour les pyrocarbones déposés à 2100°C et recuits à H.T.T. <2500°C, nous trouvons $\Delta H_1 \simeq 1,5$ gauss; pour les pyrocarbones recuits à H.T.T.> 2630°C ΔH_1, beaucoup plus petit que ΔH_d, ne peut être déterminé avec précision.
Les variations de ΔH_d avec la température qui permettent de représenter au mieux nos résultats expérimentaux sont tracées sur les figures 4-3 et 4-4 (les courbes $\Delta H' = f(T)$ qui en résultent sont tracées en trait plein sur les figures 3-17 et 3-18) et nous pouvons constater que la loi en $T^{-\beta}$ se poursuit jusqu'aux très basses températures pour les pyrocarbones déposés à 2100°C et recuits à 2300 et 2500°C. D'une manière générale, ces variations ne sont pas interprétables par une loi du type :

$$\Delta H = \Delta H_\infty + \Delta H_o \left(1 - e^{-\theta''_o/T}\right)$$

utilisée par P.DELHAES et F. CARMONA dans les noirs de carbone (4-14) et par P.DELHAES (4-20) dans le P.G.C.C.L. entre 77 K et 500 K.
Comme nous l'avons fait remarquer, l'analogie $T_1 \propto T_2$ est sujette à caution et les relations (4-12) ne sont pas vérifiées à basse température où $\Delta H_{d\perp} / \Delta H_{d//}$ est toujours supérieur à 2, ce qui semble indiquer que le rétrécissement par le mouvement dans une cristallite doit être incomplet.

4.3. TEMPS DE CORRELATION ET DIMENSIONS DES CRISTALLITES.

Les résultats que nous venons de discuter se rapportaient à des grandeurs relatives aux cristallites, constituants élémentaires des pyrocarbones. Par contre, le temps de corrélation τ_c que nous avons calculé au paragraphe 3.5.1. est lié à la nature polycristalline de ces matériaux. Aussi examinerons-nous comment il varie en fonction de la température de traitement H.T.T. dont l'effet sur la structure est considérable.

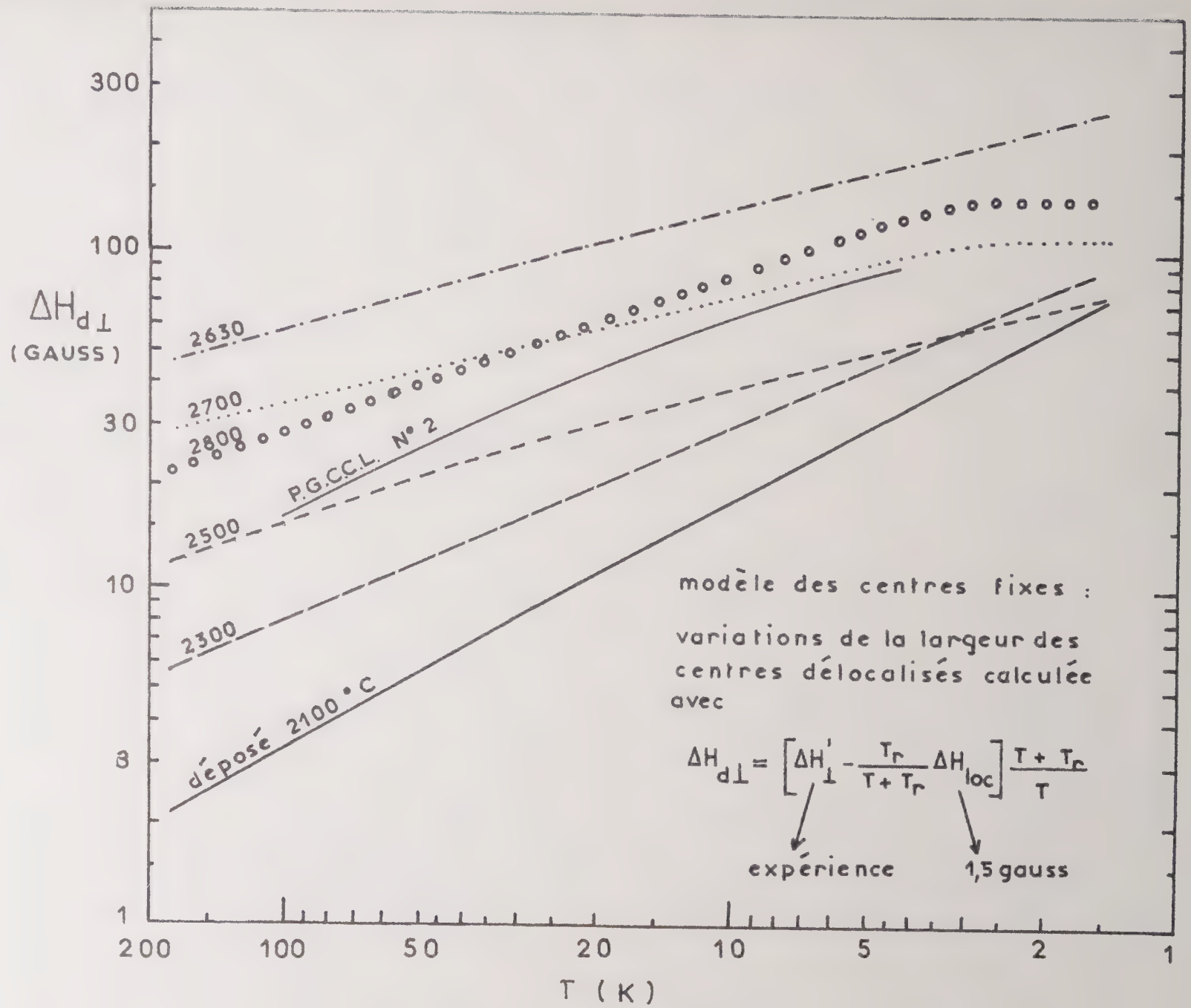

300
100
30
10
3
1
$\Delta H_{d\perp}$
(GAUSS)
2630
2700
2800
P.G.C.C.L. N° 2
2500
2300
déposé 2100 °C
modèle des centres fixes :
variations de la largeur des centres délocalisés calculée avec
$\Delta H_{d\perp} = \left[\Delta H'_{\perp} - \frac{T_r}{T+T_r}\Delta H_{loc}\right]\frac{T+T_r}{T}$
expérience
1,5 gauss
200
100
50
20
10
5
2
1
T (K)

Figure 4-3

Cette évolution est représentée sur la figure 4-5 où la courbe "basses températures" se rapporte aux valeurs moyennes de τ_c entre 1,5 K et 40 K. On peut à priori l'interpréter comme résultant de deux effets :

- Lorsqu'on fait croitre la température de traitement, la conductivité électrique augmente (4-22, 4-23) donc le temps de traversée d'une cristallite par un porteur, que l'on peut penser lié à τ_c, diminue ;

- A partir de H.T.T. = 2600°C, les dimensions des cristallites augmentent, donc le remps de séjour d'un porteur dans une cristàllite augmente également.

Nous estimerons cet effet à l'aide d'un modèle de conductivité par sauts (4-24), en supposant en première approximation que les porteurs se déplacent parallèlement au plan de dépôt en raison du rapport élevé $\rho_\perp / \rho_{//}$ (Tableau 3-1). Dans un but de simplification, nous utiliserons un modèle linéaire.
Sous l'effet d'une différence de potentiel V le long d'une chaine de cristallites, il s'établit un courant de diffusion dont la densité est :

$$J = -\sigma \frac{\partial V}{\partial X} = - eD \frac{\partial c}{\partial X} \quad , \qquad (4\text{-}18)$$

où c est la concentration en porteurs et $D = L_a^2 / \tau_c$ la constante de diffusion (L_a est la longueur d'une cristallite).

A basse température, nous pouvons écrire par ailleurs :

$$c = - eV \left(\frac{\partial N}{\partial E}\right)_{E_F} \qquad (4\text{-}19)$$

où eV est l'énergie d'un porteur et $\frac{\partial N}{\partial E}$ la densité d'états. Il vient donc:

$$\tau_c = e^2 L_a^2 \left(\frac{\partial N}{\partial E}\right)_{E_F} \qquad (4\text{-}20).$$

Les variations de L_a^2 ont été tracées sur la figure 4-5 pour T = 296 K et T = 77 K car nous ne disposons pas de mesures de conductivité en dessous de la température de l'azote liquide (les valeurs de $\rho_{//}$ et de L_a utilisées sont celles de GROMB, réf. 4-22). On constate effectivement l'existence d'un minimum, d'ailleurs décalé, mais le parallèlisme avec τ_c n'est que très lointain en raison sans doute de la variation possible de la densité

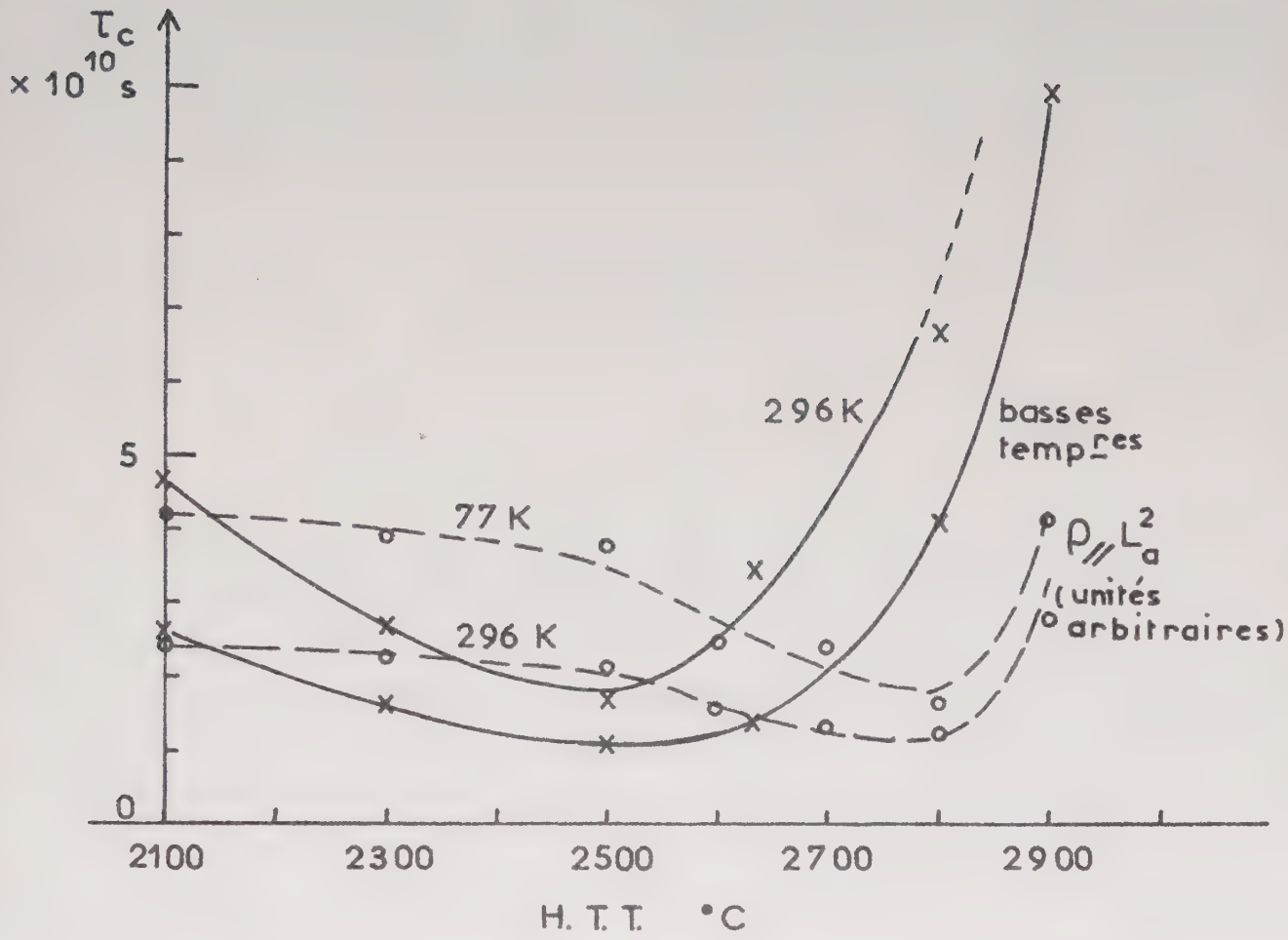

τ_c
$\times 10^{10}$ s
5
0
77 K
296 K
296 K
basses
temp^{r}es
$\rho_{//} L_a^2$
(unités
arbitraires)
2100
2300
2500
2700
2900
H. T. T. °C

Figure 4-5

d'états avec H.T.T.. D'autre part, le modèle utilisé est un modèle simplifié où nous avons supposé en particulier que la conductivité des cristallites était infinie.

L'expression 4-20 peut également être utilisée pour estimer la valeur de L_a. La densité d'états au niveau de Fermi sera prise égale à celle du graphite tridimensionnel telle qu'elle a été calculée par M^{c} CLURE (4-25). C'est ainsi que pour le pyrocarbone recuit à 2500°C, nous avons à basse température :

$$\tau_c \simeq 10^{-10}\,s \; ; \; \rho_{//} \simeq 9.\,10^{-4}\;\Omega.cm \; ; \; \left(\frac{\partial N}{\partial E}\right)_{E_F} = 5{,}5.\,10^{-3}\;eV^{-1} \text{ par atome,}$$

d'où

$$L_a \simeq 3500\;\mathring{A}\;;$$

alors que la valeur obtenue par les rayons X est de 250 $\mathring{A}$. Le désaccord est très important mais il faut noter que la détermination de L_a par la conductivité thermique conduit également à des valeurs très élevées. C.A. KLEIN et M.G. HOLLAND (4-26) font remarquer à ce sujet que le libre parcours moyen des phonons pourrait correspondre aux dimensions de zônes polygonales qui ont été observées en microscopie électronique. Plus récemment, R. TAYLOR, K.E. GILCHRIST et L.J. POSTON (4-27) ont également effectué des mesures de conductivité thermique dans des graphites polycristallins anisotropes (Pile Grade A) et les valeurs de M_a qu'ils déterminent ($\sim$2000 $\mathring{A}$) sont en bon accord avec les résultats de la microscopie électronique (1900-4300 $\mathring{A}$), alors que les rayons X donnent des valeurs beaucoup plus faibles (290-790 $\mathring{A}$). Ils interprètent cette différence par l'existence d'une structure en mosaïque des cristallites dont les éléments auraient une longueur $M_a < L_a$. Cette structure serait transparente aux phonons. Nous sommes amenés à penser qu'une telle structure existe aussi dans les cristallites de pyrocarbone et que la distance déterminée par les rayons X serait M_a.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

4 -1 S. MROZOWSKI Carbon 9, 97 (1971)

4 -2 Y. YAFET Phys. Rev. 85, 478 (1952)

4 -3 R.J. ELLIOTT Phys. Rev. 96, 266 (1954)

4 -4 Y. YAFET Solid State Physics 14, 67 (1963)

4 -5 J.W. Mc CLURE et Y.YAFET Proceedings 5 th Carbon conference, Pensylvania, p 21 (1961)

4 -6 J. A. WOOLLAM Phys. Rev. Letters. 25, 810 (1970)

4 -7 L.C. OLSEN Phys Rev B 6 , 4836 (1972)

4 -8 J.W. Mc CLURE Proceedings 8 th Carbon conference, Buffalo (1967) communication n° 4

4 -9 A. HERPIN Les carbones T 1 Chap. V Masson éd. Paris (1965)

4 -10 A. MARCHAND Carbon 7, 329 (1969)

4 -11 S. MROZOWSKI Carbon 3, 305 (1965)

4 -12 T. KESTER et P. SERVOZ-GAVIN - Physics letters 20, 357 (1966)

4 -13 F. CARMONA - Thèse Bordeaux N° 138 (1971)

4 -14 P. DELHAES et F. CARMONA Carbon, 10, 677, (1972)

4 -15 S. SCHULTZ, M.R. SHANABARGER, P.M PLATZMAN Phys. Rev. Letters 19, 749 (1967)

4 -16 J. AMIELL et P. DELHAES Journées annuelles du G.F.E.C., Talloires (1972) (à paraitre, cf. 4 -14)

4 -17 D.A. YOUNG Carbon 6, 136 (1968)

4 -18 P. DELHAES G. BLONDET-GONTE Physics letters, 40 A, 242 (1972)

4 -19 D. PINES et C.P. SLICHTER Phys. Rev. 100, 1014 (1955)

4 -20 P. DELHAES C.R.Acad. Sci. Paris 265, B 575 (1967)

4 -21 J.R ASIK, M.A. BALL, C.P. SLICHTER Phys Rev. 181, 645 (1969)

4 -22 S. GROMB J. Chim. Phys. 61, 684 (1964)

4 -23 C.A. KLEIN J. of Appl. Phys. 33, 3343 (1962)

4 -24 P. AVERBUCH Communication privée

4 -25 J.W. Mc CLURE Phys Rev. 108, 612 (1957)

4 -26 C.A. KLEIN et M.G. HOLLAND Phys. Rev 136, 575 (1964)

4 -27 R.TAYLOR, K.E. GILCHRIST, L.J. POSTON Carbon 6, 537 (1968)

CONCLUSION

Le dispositif expérimental que nous avons réalisé nous a permis d'étudier la R.P.E. de quelques pyrocarbones et pyrographites entre 1,5 K et 300 K.

Nous avons comparé les spectres expérimentaux à des spectres obtenus par un calcul théorique. Cette comparaison nous a permis de montrer que dans le pyrocarbone déposé à 2100°C et recuit à des températures inférieures à 2800°C, le mouvement de porteurs de charges mobiles moyennait les réponses des cristallites. L'allure des variations de la largeur de raie en fonction de l'angle α entre le champ magnétique statique et la normale au plan de dépôt vient confirmer l'existence d'un tel effet; le facteur g observé résulte d'une moyenne sur les diverses orientations des cristallites. Durant les derniers stades de la graphitation, les dimensions des cristallites croissent et l'effet de moyenne disparait. C'est le cas du pyrocarbone recuit à 2900°C et du pyrographite P.G.C.C.L.. L'allure des variations de la largeur de raie avec l'angle α permet alors de déterminer la valeur moyenne de $\sin^2\theta$ qui caractérise la désorientation des cristallites dans l'échantillon.

L'étude des valeurs principales $g_{//}$ et $g_{\perp}$ du facteur de décomposition spectrale en fonction de la température de mesure nous a permis de déterminer les valeurs principales g_1 et g_3 du tenseur g de la cristallite individuelle ainsi que $\langle \sin^2\theta \rangle$.
La forme des variations de g_3 et de g_1 avec la température a été interprétée en adoptant un modèle d'alliage dilué où les porteurs de charges mobiles (qui possèdent un paramagnétisme de Pauli) sont en forte interaction avec des centres localisés(qui possèdent un paramagnétisme de Curie). Le facteur g des centres localisés est indépendant de la température de mesure; il est voisin de celui de l'électron libre. Le facteur g des centres mobiles est anisotrope. Sa composante g'_1 (qui correspond au champ magnétique statique perpendiculaire à l'axe c) est indépendante de la température et l'anisotropie $g'_3 - g'_1$ suit une loi de variation analogue à celle de l'anisotropie diamagnétique. La valeur moyenne de $\sin^2\theta$ est indépendante de la température de mesure.

En ce qui concerne les largeurs de raie, nous avons pu également isoler les contributions $\Delta H'_{//}$ et $\Delta H'_{\perp}$ qui caractérisent la cristallite

individuelle. L'étude de ces largeurs en fonction de la température de mesure montre qu'aux hautes températures la relaxation spin-réseau s'effectue par l'intermédiaire du couplage spin-orbite avec des impuretés. Aux basses températures, la relaxation spin-réseau des centres mobiles s'effectue par l'intermédiaire des centres localisés (effet d'étranglement).

Dans le cas des substances quasi-monocristallines (pyrographites et graphite naturel), l'observation de la R.P.E. se heurte à des difficultés expérimentales ayant pour origine leur très forte magnétorésistance aux basses températures, lorsque le champ statique est parallèle à l'axe c. Nous avons pu étudier les variations du facteur g et de la largeur de raie entre 4,2 K et 300 K sur un pyrographite P.G.C.C.L. et un graphite de Madagascar en paillettes. Le modèle d'alliage dilué peut être également appliqué à ces matériaux. Le pourcentage de centres localisés (1 à 2 %) ainsi obtenu est du même ordre de grandeur que dans le pyrocarbone déposé à 2100°C. D'autre part, nous trouvons que l'effet du recuit dans ce pyrocarbone est de réduire la proportion des centres localisés. Ce résultat est en accord avec la théorie de GUBANOV sur les solides amorphes : au cours du processus de graphitation, l'élimination progressive des défauts du réseau doit conduire également à la diminution de la densité des états d'énergie localisés au voisinage de la zone de recouvrement des bandes de valence et de conduction. Une évolution analogue a d'ailleurs été constatée au cours du recuit des noirs de carbone P 33 (DELHAES et CARMONA).

D'autre part, en faisant appel à un modèle de conductivité par sauts, nous avons pu évaluer la longueur L_a des cristallites de pyrocarbone parallèlement au plan de dépôt. Nous avons utilisé pour cela le temps de corrélation correspondant au mouvement des porteurs de charges mobiles. La valeur de L_a ainsi estimée est beaucoup plus grande que celle qu'on obtient par la diffraction des rayons X. Cette divergence nous a conduits à postuler l'existence d'une structure en mosaïque des cristallites.

Nous indiquerons pour conclure quelques prolongements possibles de ce travail. Du point de vue théorique, il serait intéressant de reprendre le calcul de l'anisotropie du facteur g (réf.4-5) avec les nouvelles valeurs des paramètres de bandes actuellement disponibles. Du point de vue expérimental, on pourrait envisager d'approfondir l'étude des mécanismes de relaxation à basse température en effectuant des mesures de R.P.E. dans des

conditions de saturation. Les techniques de résonance paramagnétique acoustique seraient peut être à enviseger dans les graphites monocristallins ; elle pourrait permettre d'éliminer l'effet de magnétorésistance qui vient masquer la R.P.E. aux basses températures.

TABLE DES MATIERES

		page
INTRODUCTION		2
CHAPITRE I	Dispositif expérimental	
	1.1. Généralités	5
	1.2. Cellule de mesure	7
	1.3. Circuits du spectromètre	12
	1.4. Matériel cryogénique	16
	1.5. Sensibilité	17
	Bibliographie	18
CHAPITRE II	R.P.E. dans les pyrocarbones : considérations générales	
	2.1. Introduction	28
	2.2. Généralités sur la R.P.E. dans des corps polycristallins	30
	2.3. Forme de la raie de R.P.E.-Etude théorique	37
	Annexe 2-1. R.P.E. dans un cristal anisotrope à symètrie axiale	53
	Annexe 2-2. Densité de probabilité du facteur g dans un échantillon polycristallin	57
	Annexe 2-3. Propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope	63
	Bibliographie	65
CHAPITRE III	R.P.E. dans des pyrocarbones : étude expérimentale	
	3.1. Introduction	67
	3.2. Aspects expérimentaux de la R.P.E. dans les pyrocarbones : un exemple	70
	3.3. Effet de moyenne dû au mouvement des porteurs de charges	82
	3.4. Facteur de décomposition spectrale : étude en fonction de la température	92
	3.5. Largeur de raie	106
	Annexe 3-1. Processus de Gauss-Markov	116
	Annexe 3-2. Processus de Markov, cas général	122
	Bibliographie	125

CHAPITRE IV Discussion des résultats

4.1. Facteur de décomposition spectrale 127

4.2. Largeur de raie 138

4.3. Temps de corrélation et dimensions des cristallites 141

Bibliographie 147

CONCLUSION 149

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . DOCTORAT ES SCIENCES . . . . . .

THESE DE : . . . SCIENCES PHYSIQUES . . . . . .

NOM : . Monsieur . KREISLER . . . . . .

Prénoms : . . Alain . . . . . .

né le 26 décembre 19 41 à . . . PARIS I4ème . . . . . Dépt : . Seine

1ère THESE : . "ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE . GRAPHITES POLYCRISTALLINS ENTRE I,5 K et 300 K. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT : M. HERPIN

EXAMINATEURS : M. UEBERSFELD
M. AVERBUCH
M. MARCHAND
M. PAPON

Vu et Approuvé

PARIS, le . I7 mai 1973 . .

Le Président

de l'Université de PARIS VI